

Systematische strukturchemische Untersuchungen an Alkali-cyanozinkaten

von

Peter Funke

aus

Burladingen (Hohenzollern)

1969
—

1970 № 12 4

Systematische strukturechemische Untersuchungen an Alkali-cyanozinkaten

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Peter Funke

aus

Burladingen (Hohenzollern)

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftli-
chen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1969

Dekan: Universitätsprofessor Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. E. Lindner

In Dankbarkeit meinem Onkel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1967 bis September 1969 im Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Die Anregung zur Durchführung dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. K. Brodersen, dem ich für seine stete Unterstützung und für sein Verständnis in allen, nicht nur das Fach betreffenden, Fragen zu großem Dank verpflichtet bin.

Herrn Priv. Doz. Dr. G. Thiele möchte ich für sehr wertvolle Anregungen und Ratschläge danken.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
Zusammenfassung.	6
1. Einleitung.	9
2. Zur Kristallchemie der AB_2X_4 -Verbindungen.	11
2.1. Diskussion eines allgemeinen Strukturprinzips der AB_2X_4 -Verbindungen.	14
2.1.1. Die Geometrie der Oktaeder- und der Tetraederlücke.	15
2.1.2. Berechnung korrigierter Radien.	17
2.2. Struktursystematik der $AB_2(CN)_4$ -Verbindungen.	19
2.2.1. Literaturüberblick.	19
2.2.2. Tabellen zur Systematik der $AB_2(CN)_4$ -Verbindungen.	21
2.2.3. Diskussion der Ergebnisse.	25
3. Untersuchungen an $Cs_2Zn(CN)_4$ und $CsZn(CN)_3$.	28
3.1. Darstellung.	28
3.2. Differentialthermoanalytische Untersuchung.	29
3.3. Optische Untersuchung.	30
4. Röntgenographische Untersuchung des $Cs_2Zn(CN)_4$.	31
4.1. Elementarzelle und Raumgruppe.	31
4.2. Patterson-Synthese.	32
4.3. Fourier-Synthese.	37
4.4. Verfeinerung der Struktur.	39

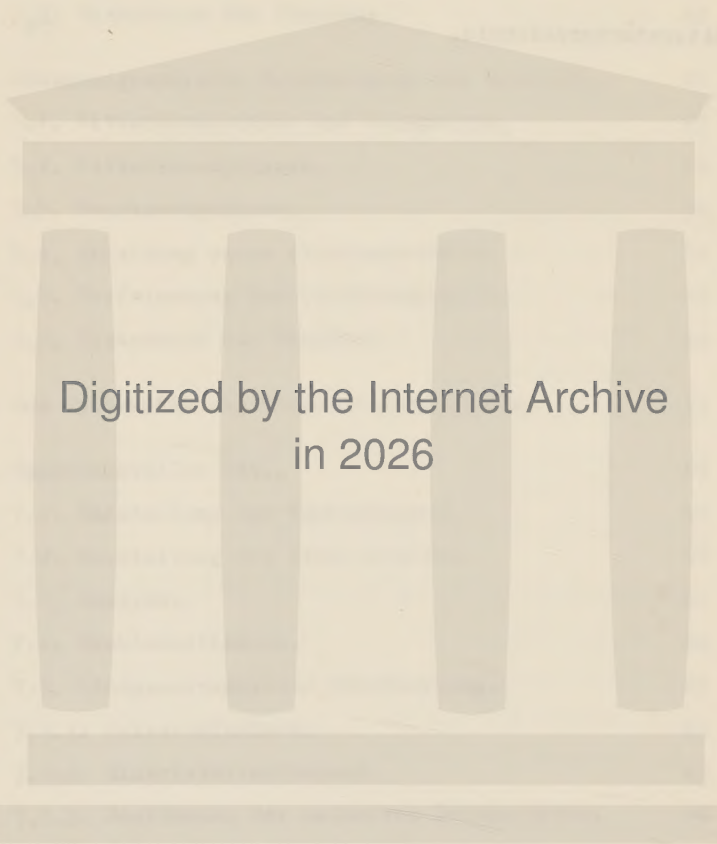
	Seite
4.4.1. Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Verfeinerung.	41
4.5. Diskussion der Struktur.	42
5. Röntgenographische Untersuchung des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$.	47
5.1. Gitterabmessungen und Raumgruppe.	47
5.2. Patterson-Synthese.	49
5.3. Fourier-Synthese.	50
5.4. Ableitung eines Strukturmodells.	51
5.5. Verfeinerung des Strukturmodells.	53
5.6. Diskussion der Struktur.	54
6. Zur Systematik der Caesium-cyanozinkate.	57
7. Experimenteller Teil.	59
7.1. Darstellung der Verbindungen.	59
7.2. Herstellung von Einkristallen.	60
7.3. Analysen.	61
7.4. Dichtebestimmung.	62
7.5. Röntgenographische Untersuchung.	63
7.5.1. Pulveraufnahmen.	63
7.5.2. Einkristallaufnahmen.	65
7.5.3. Bestimmung der relativen Intensitäten.	66
7.5.4. Tabelle der Strukturfaktoren des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.	67
7.5.5. Tabelle der Strukturfaktoren des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$.	74

8. Zusammenstellung der verwendeten Rechen-
programme.

78

9. Literaturverzeichnis.

79



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zusammenfassung.

Als Beitrag zur Struktursystematik der $AB_2(CN)_4$ -Verbindungen ($A = Zn, Cd, Hg$ und $B = \text{Alkali-Kation}$) wurden röntgenographische Untersuchungen in der Reihe der Alkali-tetracyanozinkate durchgeführt.

Bisher waren nur Arbeiten über das $Na_2Zn(CN)_4$ und das $K_2Zn(CN)_4$ sowie eine fehlerhafte Strukturuntersuchung am $Rb_2Zn(CN)_4$ bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturen des $Cs_2Zn(CN)_4$ und des $CsZn(CN)_3$ aufgeklärt.

$Cs_2Zn(CN)_4$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$. Die Gitterabmessungen betragen:

$$a = 8.415 \text{ \AA}$$

$$b = 15.57 \text{ \AA}$$

$$c = 9.14 \text{ \AA}$$

$$\beta = 105.5^\circ$$

$$Z = 4 \text{ Formeleinheiten.}$$

Die Auswertung von 899 unabhängigen Reflexen mit Hilfe 3-dimensionalen Patterson- und Fourier-Schnitte ergab, daß die großen Caesiumatome in der Struktur eine annähernd dichteste Packung bilden. Die tetraedrischen $Zn(CN)_4^{2-}$ -Baugruppen sind isoliert, der durchschnittliche $Zn - C$ Abstand beträgt $2.0 \text{ \AA}$.

Die Caesiumatome sind von 6 Cyanidionen in einem mittleren Abstand von $3.4 \text{ \AA}$ in Form eines Polyeders koordiniert. Die Struktur konnte bis zu einem R-Wert von 0.20 verfeinert werden, eine weitere Verfeinerung war auf Grund des starken Absorptionseinflusses nicht möglich.

Bei den präparativen Arbeiten wurde erstmals ein Tricyanozinkat der Zusammensetzung $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ isoliert. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß die Verbindung monoklin (Raumgruppe Im) kristallisiert. Die Gitterabmessungen sind:

$$a = 8.18 \text{ \AA}$$

$$b = 18.48 \text{ \AA}$$

$$c = 5.18 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91.8^\circ$$

$$Z = 4 \text{ Formeleinheiten.}$$

Die Struktur wird aus kettenförmig verknüpften $\text{Zn}(\text{CN})_4$ -Tetraedern aufgebaut, zwischen denen sich die Caesiumatome befinden. Der durchschnittliche Zn - C Abstand beträgt $2.1 \text{ \AA}$. Die Umgebung für die Caesium Atome entspricht einem 6-zähligen Koordinationspolyeder.

Die Strukturen des $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ wurden unter struktursystematischen Gesichtspunkten betrachtet. Nimmt man als Ausgangspunkt die bei den ternären Oxiden gefundenen strukturellen Zusammenhänge, so sollte für $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ eine Spinellstruktur, für $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ der K_2MgF_4 -Typ und für $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ eine Olivinstruktur erwartet werden. Diese Voraussage trifft nur für das $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ zu. $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ besitzen aber ebenso wie die Natriumverbindung die Spinellstruktur.

Die Gattow'sche Regel, nach der in AB_2X_4 -Verbindungen bei großen Ionenradien r_A und/oder r_B die Koordinationspolyeder in Ketten oder Schichtstrukturen verknüpft sein sollten, wird beim $CsZn(CN)_3$ erfüllt. Es wird eine Struktur gefunden, in der $Zn(CN)_4$ -Tetraeder ähnlich wie in Silikatstrukturen zu ${}^\infty [Zn(CN)_2(CN)_{2/2}]$ -Ketten verknüpft sind. Offensichtlich ist bei Caesium-cyanozinkaten die Ausbildung sowohl von isolierten wie von verknüpften $Zn(CN)_4$ -Tetraedern möglich.

Unter diesem Gesichtspunkt ist für die entsprechenden Cadmate und Merkurate infolge des größeren Radius r_A nur noch mit der Bildung von Verbindungen des Typs $AB(CN)_3$ mit Kettenstrukturen zu rechnen. In Übereinstimmung damit sind die Verbindungen $Cs_2Cd(CN)_4$ und $Cs_2Hg(CN)_4$ noch nicht beschrieben.

1. Einleitung.

Die Strukturen der komplexen Cyanide der Zusammensetzung $AB_2(CN)_4$ zeigen enge Beziehungen zum Spinelltyp.^{18) 31)} Das ist überraschend, da in den Spinellen eine dichteste Packung der Sauerstoffionen vorliegt. Es wären eher Inselstrukturen mit isolierten Tetraedern zu erwarten, zwischen denen die B-Kationen eingelagert sind. Derartige Strukturen sind bei den formelanalogen Tetrachloro- und Tetrabromometallaten gefunden worden.^{9) 10) 22) 34)}

Das Auftreten der Spinellstruktur wäre bei den Tetracyanometallaten nur unter der Annahme frei rotierender kugelsymmetrischer Cyanidionen zu verstehen. Für die freie Rotation sprechen Röntgen- und Neutronenbeugungsstrukturanalysen an Alkalicyaniden, bei denen die beobachteten Intensitäten am besten mit einer derartigen Annahme übereinstimmen.^{2) 5) 8) 15) 17) 19) 43) 47) 50) 52) 56)}

Im Gegensatz dazu wurde durch eine Strukturanalyse mittels der Neutronenbeugung am im Spinelltyp kristallisierenden $K_2Zn(CN)_4$ eine Koordination $Zn - C - N - K$ gefunden.⁵¹⁾ Demnach ist das Cyanidion nicht kugelsymmetrisch, sondern ein gestrecktes Rotationsellipsoid. Aus Ramanspektroskopischen, Infrarotspektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen an Nitrilen ist der $C - N$ Abstand gut bekannt. Er beträgt $1.15 \text{ \AA}$. Für eine so langgestreckte Molekel ist keine freie Rotation zu erwarten.

Zur genaueren Klärung dieser Probleme erschienen systematische Strukturuntersuchungen an Alkali-cyanometallaten von Interesse. Als Ausgangspunkt für diese Untersuchungen wurden die Alkalitetracyanozinkate gewählt. In der Literatur sind hier nur die oben angeführten Arbeiten^{18) 51)} zu finden.

Besonderer Wert wurde auf die Klärung des Einflusses zunehmender Ionenradien der Alkaliatome auf den sich ausbildenden Strukturtyp gelegt. Es sollte hierdurch der Versuch unternommen werden, einen Beitrag zur Struktursystematik der Cyanometallate zu leisten.

2. Zur Kristallchemie der AB_2X_4 -Verbindungen.

Die Aufklärung der Strukturen der Kristalle gibt Einblick in die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Strukturtypen und erlaubt, die Abhängigkeit der ausgebildeten Struktur von atomaren Größen zu finden. Es geht zur Hauptsache um die Größe und Koordinationszahl der Ionen, um ihre Polarisierbarkeit und Elektronegativität.

Bei den AB_2X_4 -Verbindungen, zu deren wichtigsten und bekanntesten Vertretern die Spinelle gehören, wurden schon von V. M. GOLDSCHMIDT 1926 versucht, solche Abhängigkeiten aufzufinden.^{27) 28)} Die Untersuchungen von W. BILTZ über die Raumchemie fester Stoffe und die Volumeninkremente gehören in diesen Zusammenhang.^{3) 4)} Neuere Beiträge zu dieser Struktursystematik brachten 1964 G. GATTOW und 1968 K. KUGIMIYA und H. STEINFINK.^{24) 25) 26) 42)} In beiden Arbeitskreisen wurden Versuche unternommen, den Strukturtyp vorauszusagen, in dem eine Verbindung der Stöchiometrie AB_2X_4 kristallisieren wird.

Von GOLDSCHMIDT wurde auf den Zusammenhang zwischen den Ionenradien und der ausgebildeten Kristallstruktur hingewiesen. Es besteht eine direkte Abhängigkeit zwischen den Verhältnissen der Ionenradien und der Möglichkeit einer polarisierenden Wirkung.

Mit zunehmendem Ionenradius der Atomsorte A (Abnahme der polarisierenden Wirkung) sollte ein Übergang vom Spinelltyp zum K_2SO_4 -Typ erfolgen, entsprechend führt eine Änderung der Ionengröße von B zu anderen Strukturtypen. In

Abbildung 1 sind die Verhältnisse schematisch dargestellt.

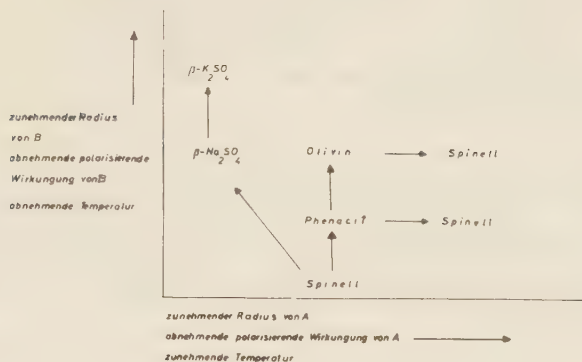


Abb. 1: Diagramm nach V. M. GOLDSCHMIDT.

G. GATTOW stellte eine Beziehung zwischen der Summe der Ionenradien ($\sum r = r_A + r_B + r_X$) und den Volumina V der Elementarzellen fest. Durch lineare Gleichungen der Form

$$\sum r = a \cdot V + b$$

lassen sich in erster Näherung die Zusammenhänge beschreiben. Konstanter Parameter ist dabei Z , die Zahl der Formeleinheiten. Für verschiedene Strukturtypen konnten die Konstanten a und b mit $Z = 4$ bestimmt werden.²⁶⁾

Es wurde weiterhin folgender systematischer Zusammenhang aufgefunden:

- 1) Mit größer werdendem r_A und r_B nehmen die Koordinationszahlen von A und B zu.

- 2) Isolierte Koordinationspolyeder treten bei kleinem r_A und großem r_B und z. T. auch umgekehrt auf.
- 3) Bei Verbindungen mit großem r_B und/oder großem r_A sind ∞ - oder ∞^2 - Verknüpfungen der Koordinationspolyeder bevorzugt, d. h. es werden Ketten- oder Schichtenstrukturen ausgebildet.
- 4) Kristallisieren die Verbindungen in mehreren, bei verschiedenen Temperaturen beständigen Modifikationen, dann ist, zumindest beim Vorliegen von isolierten Koordinationspolyedern, die Regel von BRANDENBERGER erfüllt.²⁶⁾

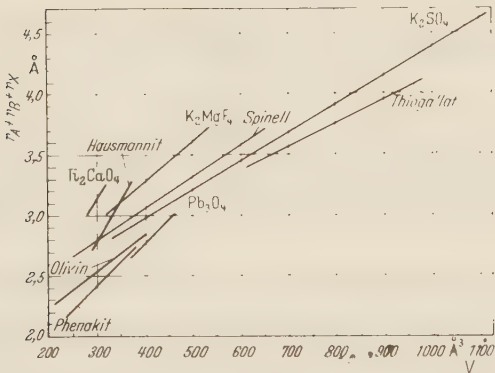


Abb. 2: Volumenregel von G. GATTOW.

2.1. Diskussion eines allgemeinen Strukturprinzips der AB_2X_4 -Verbindungen.

Die Untersuchung von K. KUGIMIYA und H. STEINFINK geht über die angeführten Arbeiten zur Struktursystematik hinaus und versucht eine Deutung des allgemeinen Strukturprinzips der AB_2X_4 -Verbindungen. Es besteht danach in einer mehr oder weniger dichten Packung der X-Ionen, in deren Lücken die A- bzw. B-Ionen eingelagert sind. Bei den Spinnellen wurde z. B. eine kubisch dichteste Packung, bei Olivinen eine hexagonal dichteste Packung und beim K_2SO_4 -Typ eine relativ lockere Packung der Sauerstoffionen beobachtet. 57) 60)

In den Tetraederlücken der Anionen-Packung befinden sich die A-Kationen, in den Oktaederlücken die B-Kationen. Welche der möglichen Tetraeder- oder Oktaederlücken von den A- oder B-Ionen eingenommen wird, ist vor allem eine Frage der A-A bzw. B-B Wechselwirkung einerseits, sowie der A-B Wechselwirkung andererseits.

Es wird versucht, diese Wechselwirkung durch die Bindungskraftkonstante K zu erfassen.

$$K = a \cdot N \frac{X_A \cdot X_B}{r_e^2} + b.$$

a und b sind empirische Konstanten, N ist die Bindungsordnung. X_A und X_B sind die Elektronegativitäten der A- bzw. B-Ionen, während r_e der Gleichgewichtsabstand aller Ionen ist. 29) 30) 57)

Es hat sich gezeigt, daß a und N bei einer großen Zahl von Verbindungen konstant sind und b vernachlässigbar klein. Deshalb wird eine neue Konstante definiert.

$$K_{AB} = \frac{\chi_A \cdot \chi_B}{r_e^2}$$

Der Gleichgewichtsabstand r_e wird nach dem Ausdruck

$$r_e^2 = (r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 1.155 (r_A + r_X) (r_B + r_X)$$

berechnet.

Dabei werden aber nicht die üblichen Ionenradien verwendet, sondern korrigierte Radien, die aus der Modellvorstellung der Ionen als starre Kugeln abgeleitet werden. Eine Erläuterung dazu findet sich im folgenden Abschnitt.

2.1.1. Die Geometrie der Oktaeder- und Tetraederlücke.

Das B-Ion, das sich in einer idealen oktaedrischen Lücke befindet, hat in einer Ebene 4 X-Ionen in nächster Nähe, von denen es quadratisch umgeben ist. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, besteht ein Zusammenhang zwischen Radius des Kations, Radius des Anions und maximal möglicher Koordinationszahl.

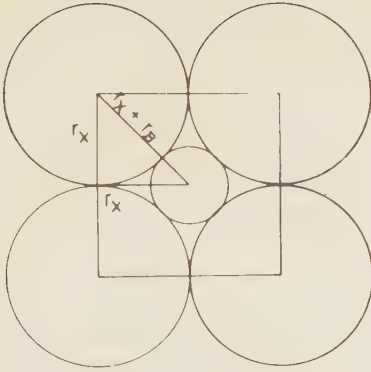


Abb. 3: Oktaedrische
Umgebung.

$$(r_B + r_X)^2 = 2r_X^2$$

$$1 + \frac{r_B}{r_X} = \sqrt{2}; \quad \frac{r_B}{r_X} = 0.414$$

In gleicher Weise läßt sich aus den geometrischen Verhältnissen der Tetraederlücke das Radienverhältnis berechnen, bei dem sich alle Ionen gerade berühren.

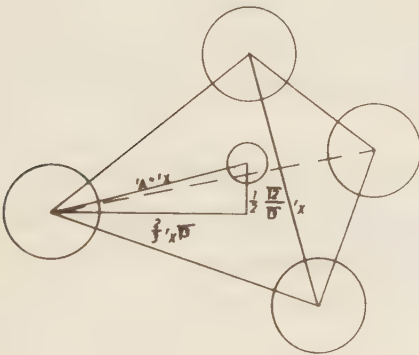


Abb. 4: Tetra-
edrische Umgebung.

$$(r_X + r_A)^2 = \left(\frac{2}{3} r_X \sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} r_X\right)^2$$

$$(r_X + r_A)^2 = \frac{9}{6} r_X^2$$

$$r_X + r_A = \frac{3}{\sqrt{6}} r_X$$

$$1 + \frac{r_A}{r_X} = \frac{3}{\sqrt{6}} = 1.225$$

Diese schon längst bekannten Verhältnisse werden hier noch einmal ausführlicher diskutiert, um das Verständnis zur Berechnung der Abstände der Ionen im Gleichgewicht zu liefern.

2.1.2. Berechnung der korrigierten Ionenradien.

Aus den genannten Radienverhältnissen wird, bei konstantem Radius der X-Ionen, der ideale oktaedrische und tetraedrische Radius der B- bzw. A-Ionen berechnet. Sind die bekannten Radien zu klein, dann wird der Radius der entsprechenden idealen Lücke angenommen.

Ist der Radius des Ions in der tetraedrischen Lücke zu groß, dann wird über die oben angegebenen geometrischen Verhältnisse die Länge der Tetraederkante berechnet. Daraus läßt sich wiederum die oktaedrische Lücke berechnen und der Radius der B-Ionen.

Ist der Radius der B-Ionen zu groß, dann wird in gleicher Weise die Länge der Oktaederkante berechnet und daraus der Radius der Ionen in der Tetraederlücke.

Die Ionenradien werden dem AHRENS'schen Standardwerk¹⁾ entnommen, die Radien sind für oktaedrische Umgebung berechnet. Der Radius der Ionen mit tetraedrischer Umgebung ergibt sich durch Multiplikation des oktaedrischen Radius mit dem Faktor 0.94.

Es werden folgende Gleichungen angewandt:

Wenn r_A kleiner $0.225 \cdot r_X$ dann $r_A = 0.225 r_X$.

Wenn r_B kleiner $0.414 \cdot r_X$ dann $r_B = 0.414 r_X$.

Wenn $\frac{0.94 r_A + r_X}{1.225}$ größer oder gleich $\frac{r_B + r_X}{1.414}$

dann $r_B = 1.1554 r_A + 0.154 r_X$, $r_A = r_A$.

Wenn $\frac{0.94 r_A + r_X}{1.225}$ kleiner $\frac{r_B + r_A}{1.414}$

dann $r_A = 0.886 r_B - 0.134 r_X$, $r_B = r_B$.

In einem Diagramm, in dem für verschiedene Verbindungen AB_2X_4 die Bindungskraftkonstanten K_{AB} gegen die Verhältnisse der Ionenradien $\frac{r_A}{r_B}$ (nicht korrigierte Radien) eingetragen sind, zeichnen sich bestimmte Bereiche erhöhter Häufigkeit für verschiedene Strukturtypen ab. (Siehe Abbildung 5 Seite 25).

Dies veranlaßte dazu, die Parameter für eine große Zahl von Verbindungen zu berechnen, deren Strukturen noch nicht bekannt sind. Für die Mehrzahl davon befanden sich die Parameter in den gleichen Bereichen wie die bekannter Struk-

turen. Es erscheint daher möglich, den Strukturtyp vorauszusagen, in dem eine Verbindung der Stöchiometrie AB_2X_4 kristallisieren wird.

2.2. Struktursystematik der $AB_2(CN)_4$ -Verbindungen.

Die diskutierten Arbeiten boten die Möglichkeit in der Reihe der Alkali-tetracyanometallate des Zinks, Cadmiums und des Quecksilbers den Einfluß verschiedener Ionenradien A und B auf den sich ausbildenden Strukturtyp zu untersuchen.

2.2.1. Literaturüberblick.

Die erste Strukturanalyse an komplexen Cyaniden wurde 1922 von DICKINSON durchgeführt.¹⁸⁾ Er stellte durch asymmetrische Laueaufnahmen und andere röntgenographische Methoden fest, daß $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Cd(CN)_4$ und $K_2Hg(CN)_4$ mit kubischer Symmetrie kristallisieren. Die Auswertung der Intensitäten der Reflexe zeigte, daß eine Anordnung wie im Spinell, $MgAl_2O_4$, vorliegt.

Dabei wurde nicht zwischen Kohlenstoff und Stickstoff unterschieden. Das Cyanidion wurde als Kugel aufgefaßt, deren Schwerpunkt auf der 32-zähligen Punktlage 32(e) der Raumgruppe $Fd\bar{3}m-O_h^7$ den Parameter 0.37 hat. Die Zinkatome besetzen die Punktlage 8(a), die Kaliumatome die Punktlage 16(d).³³⁾

Die Struktur wurde 1966 durch eine Neutronenbeugungsanalyse von A. SEQUEIRA und R. CHIDAMBARAM bestätigt.⁵¹⁾ Sie konnten die Parameter der Kohlenstoff- und Stickstoffatome bestimmen und fanden, daß eine Koordination $\text{Zn} - \text{C} - \text{N} - \text{K}$ vorliegt. Zink ist tetraedrisch von 4 C-Atomen umgeben, Kalium ist in Form eines trigonalen Antiprismas von 6 N-Atomen koordiniert.

Von L. D. C. BOK und J. G. LEIPOLDT wurde 1966 eine Reihe von Cyanokomplexen, darunter $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, röntgenographisch nach der Pulvermethode untersucht.⁶⁾ Es gelang $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ kubisch zu indizieren. Die beobachteten Intensitäten stimmten mit den Intensitäten, die unter Annahme einer Spinellstruktur berechnet wurden, befriedigend überein.

Im Rahmen dieser Arbeit zeigten vorangegangene Untersuchungen an Einkristallen des $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, daß nicht die Symmetrie der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m} - \text{O}_h^7$, sondern die niedrigere Symmetrie der Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{m} - \text{T}_d^2$ vorliegt.⁶¹⁾ Die Zinkatome besetzen die Punktlagen 4(a) und 4(c), die Rubidiumatome die Punktlage 16(d) mit dem Parameter 0.625, die Kohlenstoff- und Stickstoffatome die Punktlage 16(e) jeweils doppelt mit den Parametern:

$$\text{C}(1): x = 0.3128 \qquad \text{C}(2): x = 0.879$$

$$\text{N}(1): x = 0.3648 \qquad \text{N}(2): x = 0.827.$$

Demnach wird, unter Erhaltung der Spinellstruktur, von der streng oktaedrischen Symmetrie, die in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$

für Ionen auf der Punktlage 16(d) immer erhalten bleibt, abgegangen, wenn die entsprechenden Anionen die Punktlage 32(e) besetzen. Rubidium hat eine verzerrte oktaedrische Umgebung.

Mit Caesium als Kation sollte sich diese Verzerrung noch stärker bemerkbar machen. In der Tat kristallisiert

$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ nicht mehr kubisch, sondern monoklin.

Im Rahmen einer Struktursystematik erschien es interessant, zu untersuchen, in welchem Strukturtyp $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ nach KUGIMIYA und STEINFINK kristallisieren sollte, und wie weit die Voraussage mit dem Experiment übereinstimmt.

2.2.2. Tabellen zur Systematik der $\text{AB}_2(\text{CN})_4$ -Verbindungen.

In den Tabellen 1 bis 3 sind die Ionenradien r_A , r_B , die korrigierten Radien, die Elektronegativitäten χ_A und χ_B , die Bindungskraftkonstante K_{AB} und das Verhältnis der Ionenradien r_A / r_B angegeben. Bei den Berechnungen wurde das Cyanidion als Kugel mit dem Radius $r_X = 1.92 \text{ \AA}$ aufgefaßt.

Um die Bindungskraftkonstanten mit denen der Oxide vergleichen zu können, wurden sie mit dem Faktor $1.88 = \left(\frac{r_{\text{CN}^-}}{r_{\text{O}^{2-}}} \right)^2$ multipliziert. Als weitere Kenngrößen werden der Toleranzfaktor T , die berechnete Gitterkonstante L_c und die beobachtete Gitterkonstante L_o angegeben.

Für die kubischen Spinelle läßt sich die Gitterkonstante L_c aus den Ionenradien berechnen.

$$L_c = \frac{2\sqrt{3}}{3} (r_A + r_X) + 2(r_B + r_X) + \sqrt{2} r_X.$$

Aus dem Verhältnis der Gittergeraden $[110] / \sqrt{2} \cdot [100]$ wird der Toleranzfaktor für die Spinelle berechnet. Im Fall eines idealen Spinells sollte er 1 werden. Für unbekannte Strukturen wird er nach

$$T = \frac{1}{\sqrt{5}} \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_X}{r_B + r_X}$$

berechnet. Liegt der Toleranzfaktor im Bereich zwischen 0.85 und 1.0 dann sollte die Spinellstruktur möglich sein.

Tabelle 1: Alkali-tetracyanozinkate.

	$\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$
r_A	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
$r_{A_{\text{kor.}}}$	-	-	0.89	1.01	1.18
r_B	0.68	0.97	1.33	1.47	1.67
$r_{B_{\text{kor.}}}$	1.15	1.15	-	-	-
x_A	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66
x_B	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
$\frac{r_A}{r_B}$	1.08	0.83	0.55	0.50	0.44
L_c	10.98	11.56	12.28	12.56	12.96
L_o	-	12.00	12.52	12.87	-
T	1.11	1.00	0.89	0.85	0.80
K_{AB}	0.062	0.064	0.055	0.046	0.043
$K_{AB_{\text{kor.}}}$	0.115	0.120	0.109	0.085	0.081

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}m - O_h^{7,6} 18) 51)$ $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ in der Raum-

gruppe $F\bar{4}3m - T_d^{261}$). Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, kristallisiert $Cs_2Zn(CN)_4$ monoklin, Raumgruppe $P2_1 / c - C_{2h}^5$. Die Li - Verbindung wurde noch nicht beschrieben.

Tabelle 2: Alkali-tetracyanocadmate.

	$Li_2Cd(CN)_4$	$Na_2Cd(CN)_4$	$K_2Cd(CN)_4$	$Rb_2Cd(CN)_4$	$Cs_2Cd(CN)_4$
r_A	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
$r_{A_{kor.}}$	-	-	-	1.01	1.18
r_B	0.68	0.97	1.33	1.47	1.67
$r_{B_{kor.}}$	1.41	1.41	1.41	-	-
r'_A	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
r'_B	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
$\frac{r_A}{r_B}$	1.42	1.00	0.73	0.66	0.58
L_C	11.25	11.83	12.55	12.83	13.23
L_O	-	14.32	12.84	13.13	-
T	1.16	1.04	0.93	0.89	0.84
K_{AB}	0.046	0.047	0.043	0.041	0.035
$K_{AB_{kor.}}$	0.086	0.090	0.081	0.077	0.066

In der Spinellstruktur kristallisieren $K_2Cd(CN)_4$ und $Rb_2Cd(CN)_4$.^{6) 18)} Die Struktur des $Na_2Cd(CN)_4$ wurde noch nicht aufgeklärt, doch sprechen sowohl die Gitterkonstanten als auch die bei Pulveraufnahmen beobachteten Intensitäten gegen eine Spinellstruktur.⁶⁾ Über $Li_2Cd(CN)_4$ und $Cs_2Cd(CN)_4$ liegen noch keine Angaben vor.

Tabelle 3: Alkali-tetracyanomerkurate.

	$\text{Li}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	$\text{Na}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	$\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	$\text{Rb}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	$\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$
r_A	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
$r_{A_{\text{kor.}}}$	-	-	-	-	1.18
r_B	0.68	0.97	1.33	1.47	1.67
$r_{B_{\text{kor.}}}$	1.56	1.56	1.56	1.56	1.67
x_A	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
x_B	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
$\frac{r_A}{r_B}$	1.61	1.13	0.82	0.75	0.66
L_c	11.40	11.98	12.75	12.98	13.38
L_o	-	-	12.76	-	-
T	1.19	1.07	0.95	0.91	0.85
K_{AB}	0.042	0.043	0.039	0.036	0.034
$K_{AB_{\text{kor.}}}$	0.079	0.081	0.073	0.068	0.064

$\text{Na}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ wurde nach einer nur 8 Reflexe umfassenden Debye-Aufnahme kubisch indiziert.⁶⁾ $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ kristallisiert in der Raumgruppe der Spinelle, $\text{Fd}\bar{3}m - O_h^{7,18)}$ Die übrigen Verbindungen wurden noch nicht beschrieben.

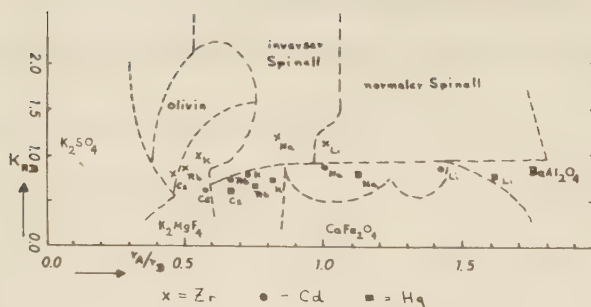


Abb. 5: Diagramm K_{AB} gegen r_A / r_B für verschiedene Tetracyanom Metallate.

Die gestrichelten Linien sind die Grenzen der Existenzbereiche der von ihnen eingeschlossenen Strukturtypen nach KUGIMIYA und STEINFINK.

2.2.3. Diskussion der Ergebnisse.

Nach dem in Abbildung 5 gezeigten Diagramm sollte man erwarten, daß von den Tetracyanom Metallaten nur die Verbindungen $Li_2Zn(CN)_4$ und $Na_2Zn(CN)_4$ mit der Struktur der Spinelle kristallisieren. $K_2Zn(CN)_4$ und $Rb_2Zn(CN)_4$ sollten im K_2MgF_4 - Typ kristallisieren und $Cs_2Zn(CN)_4$ im Olivin - Typ.

Durch röntgenographische - und Neutronenbeugungsstrukturanalysen sind die Strukturen des $K_2Zn(CN)_4$ ⁶⁾ 17) und des $Rb_2Zn(CN)_4$ ⁶¹⁾ gesichert. Eine Ähnlichkeit mit der tetra-

gonalen K_2MgF_4 -Struktur besteht nicht. Allerdings trat im Verlauf der Strukturuntersuchung am $Rb_2Zn(CN)_4$ ⁶¹⁾ die Frage auf, ob diese Verbindung nicht pseudokubisch kristallisiert, in Wahrheit aber tetragonale Symmetrie besitzt. Diese Frage konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Es erscheint erwähnenswert, daß ähnliche Überlegungen auch von J. JAGODZINSKI und H. SAALFELD bezüglich der Strukturen der Spinelle angestellt wurden.^{20) 35)} Sie vermuten auf Grund von Abweichungen der aus gemessenen Intensitäten berechneten Fourierprojektionen vom konventionellen Spinellstrukturmodell, daß die Spinelle aus polysynthetisch verzwillingten Kriställchen niederer Symmetrie zusammengesetzt sind.

Es kommt in Abbildung 5 klar zum Ausdruck, daß die Verbindungen $Li_2Zn(CN)_4$ und $Na_2Zn(CN)_4$ gegenüber den anderen Alkali-tetracyanozinkaten eine Sonderstellung einnehmen, die auch bei den entsprechenden Cadmaten und Merkurateen zu finden ist.

$Na_2Zn(CN)_4$ kristallisiert aus wässriger Lösung als Hydrat aus, das durch Schmelzen bei $500^{\circ}C$ entwässert werden kann und dann erst die für Spinelle typischen Reflexe zeigt.

$Na_2Cd(CN)_4$ und $Na_2Hg(CN)_4$ zeigen ein Debyeogramm, das nicht mit dem für die Spinelle typischen übereinstimmt.

Die Cadmate und Merkurate des Kaliums, Rubidiums und Cæsiums liegen in dem Diagramm dicht beieinander. Obwohl sonst chemisch die Ähnlichkeit zwischen Zink und Cadmium größer ist als die zwischen Cd und Hg, kommt hier der, be-

dingt durch die Lanthanidenkontraktion, fast gleiche Ionenradius der Me^{2+} -Ionen zum Tragen.

Vom $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ und $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ist bekannt, daß sie mit der Struktur der Spinelle kristallisieren. In Abbildung 5 liegen sie aber etwas unterhalb des für den Spinelltyp gültigen Existenzbereiches.

Berücksichtigt man, daß der in diesen Berechnungen angenommene Radius des Cyanidions nur eine Näherung ist, dann kann bei einer Änderung des Radius r_{CN^-} eine Verschiebung der berechneten Punkte in vertikaler Richtung zu höheren oder niederen K_{AB} -Werten auftreten.

Ein Vergleich der berechneten Gitterkonstanten L_{C} mit den beobachteten Gitterkonstanten L_0 zeigt, daß eine, allerdings geringfügige, Abweichung beider Werte voneinander besteht.

Die mittlere Abweichung der L_0 - gegen die L_{C} -Werte beträgt + 0.29 Å. Eine Rückrechnung ergibt für den Radius des Cyanidions den verbesserten Radius $r_{\text{CN}^-} = 1.98_5$ Å. Wird mit diesem Radius die Bindungskraftkonstante neu berechnet, dann ergeben sich kleinere Bindungskraftkonstanten als mit dem Radius $r_{\text{CN}^-} = 1.92$. Aber durch den größeren Angleichungsfaktor $\left(\frac{r_{\text{CN}^-}}{r_{\text{O}^{2-}}}\right)^2$ wird dieser Abfall überkompensiert und die Cadmate liegen dann kurz oberhalb des für Spinelle unteren Existenzbereiches.

Das $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ liegt als einzige Verbindung im Existenzbereich des Olivins. Man sollte erwarten, daß es eine besondere Stellung einnimmt. Dies wurde im späteren Verlauf

der Untersuchung auch bestätigt. Eine weitergehende Diskussion findet sich im Abschnitt 6.

3. Untersuchungen an $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und $\text{CsZn}(\text{CN})_3$.

3.1. Darstellung.

Aus einer Lösung von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ in CsCN kristallisierten zwei verschiedene Kristallarten aus. Einmal oktaederförmige Kristalle, zum anderen nadelförmige Kristalle. Die Zusammensetzung der Oktaeder entspricht der Formel $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, die der Nadeln der Formel $\text{CsZn}(\text{CN})_3$. $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ wurde damit erstmals dargestellt.

Beide Verbindungen scheinen thermodynamisch gleichermaßen stabil zu sein, denn es entstehen sowohl beim Umkristallisieren der Nadeln diese wieder wie auch die Oktaeder. Gleiches erfolgt auch beim Umkristallisieren der Oktaeder.

Eine zunächst nicht ganz eindeutig geklärte Frage war, ob die Substanzen nicht mit Kristallwasser kristallisieren, denn beim Trocknen über P_2O_5 oder im Trockenschrank verwitterten die vorher klaren Kristalle leicht. Analytisch war Wasser nicht festzustellen. Die Frage wurde dadurch geklärt, daß die Substanzen bis zur Schmelze erhitzt wurden.

Die erkaltete Schmelze wurde unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gepulvert, davon eine Guinier-Aufnahme angefertigt. Das Diagramm des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ zeigte die gleichen Linien wie die Ausgangssubstanz. Die Kristalle, die aus wässrigen Lösungen entstehen, enthalten also kein Wasser. Das Diagramm des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ zeigte die gleichen Linien wie $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, allerdings mit etwas anderen Intensitäten. Das läßt das Vorhandensein von Wasser offen, zeigt aber wieder den leichten Übergang beider Formen ineinander.

3.2. Differentialthermoanalysen.

Die Messungen wurden mit dem "Differential Thermal Analyser 500" der Firma Dupont durchgeführt. Als Referenzsubstanz diente Al_2O_3 , die Aufheizrate betrug 20°C pro Minute. Die Thermogramme zeigten keine besonderen Einzelheiten. Der Schmelzpunkt des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ liegt bei 400°C , der des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ bei 360°C . Die Abkühlungskurven, aufgenommen ab 500°C , lassen darauf schließen, daß sich die Substanzen bei höheren Temperaturen zersetzen. Die Erstarrungstemperaturen lagen bei wiederholtem Aufheizen und Abkühlen bei immer tieferen Temperaturen. Die vorher erwähnten Schmelzen wurden deshalb bei genau 360°C bzw. 400°C erhalten und nur für kurze Zeit bei diesen Temperaturen belassen.

3.3. Optische Untersuchung.

Die Kristalle des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ zeigen optisch-zweiachsig-positiven Charakter. Dispersion: $r \gg v$. Der Achsenwinkel $2V_\gamma$ beträgt $\sim 30^\circ$. Parallel zur b-Achse liegt n_α , gerade Auslöschung ist auf (100), schiefe Auslöschung auf (010) zu finden. Die Hauptbrechungsindizes sind:

$$n_\alpha = 1.470$$

$$n_\beta = 1.474$$

$$n_\gamma = 1.490.$$

Die Kristalle des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ sind optisch-zweiachsig-positiv. Der Achsenwinkel $2V_\gamma$ beträgt $\sim 80^\circ$. Dispersion: $r < v$. Parallel zur b-Achse liegt n_γ , gerade Auslöschung ist auf (100), schiefe Auslöschung auf (010) zu finden. Die Hauptbrechungsindizes sind:

$$n_\alpha = 1.467$$

$$n_\beta = 1.487$$

$$n_\gamma = 1.509.$$

Diese Untersuchungen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. R. SCHWAB im Mineralogischen Institut der Universität durchgeführt.

4. Röntgenographische Strukturuntersuchung am $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

Die Einkristalle des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ haben oktaedrischen Habitus, ähnlich dem des $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$. Sie sind farblos und zeigen keine besonderen Spaltrichtungen.

4.1. Elementarzelle und Raumgruppe.

Mit Hilfe von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen wurde das Kristallsystem und die Größe der Elementarzelle bestimmt. Die Substanz kristallisiert monoklin, auf Grund der Auslöschungsbedingungen für die Zone hol mit $l = 2n + 1$ und die Zone oko mit $k \neq 2n$ war die Raumgruppe eindeutig als $C_{2h}^5 - P2_1/c$ bestimmt. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind

$$a = 8.415 \text{ \AA} \pm 0.01$$

$$b = 15.57 \text{ \AA} \pm 0.05$$

$$c = 9.14 \text{ \AA} \pm 0.01$$

$$\beta = 105.5^\circ \pm 0.2^\circ.$$

Die genauere Bestimmung der Gitterkonstanten über Guinier-Aufnahmen erscheint unmöglich, da zu viele Reflexe koinzidieren.

Zur Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten Z wurde die Dichte nach der Schwebemethode bestimmt. Aus dem gemessenen Wert $\rho_{\text{pyk}} = 2.58 \text{ gcm}^{-3}$ werden 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet.

Die Punktlage höchster Zähligkeit in der Raumgruppe $P2_1/c$ ist 4-zählig mit den Koordinaten³³⁾

$$4(e) \quad x, y, z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}.$$

Alle anderen Punktlagen sind zweizählig und haben keinen freien Parameter, so daß es vernünftig erschien, alle Atome auf die Punktlage 4(e) zu legen. Es wird 4(e) zweimal mit Caesium, einmal mit Zink und je viermal mit Kohlenstoff und Stickstoff besetzt.

4.2. Patterson-Synthese.

Zur Bestimmung der Parameter x, y, z für die Caesium-Atome wurde der Harkerschnitt ($u \frac{1}{2} w$) und die Harkergerade $[0 \vee \frac{1}{2}]$ herangezogen.^{13) 55)}

Zur Berechnung der Schnitte dienten die Reflexe der Zonen

hol, h1l, h2l, h3l

hko, hk1, hk2

okl.

Insgesamt wurden 899 unabhängige Reflexe gemessen. Die Angleichung der verschiedenen Schichtlinien wurde über die F^2 - Werte gleich indizierter, von verschiedenen Schichtlinien stammenden Reflexen vorgenommen.

Im Harker Schnitt ($u \frac{1}{2} w$) müssen die $2r_i$ Maxima $\pm u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm w$ auftreten. Sie wurden für die Caesium-Atome auch eindeutig gefunden. Als doppelt zählende $2r_i$ Maxima haben sie im Verhältnis zum Nullpunktmaximum, das mit 280 berechnet wurde, das Gewicht 54.

In Abbildung 6 wird der Schnitt $(u \frac{1}{2} w)$ gezeigt.

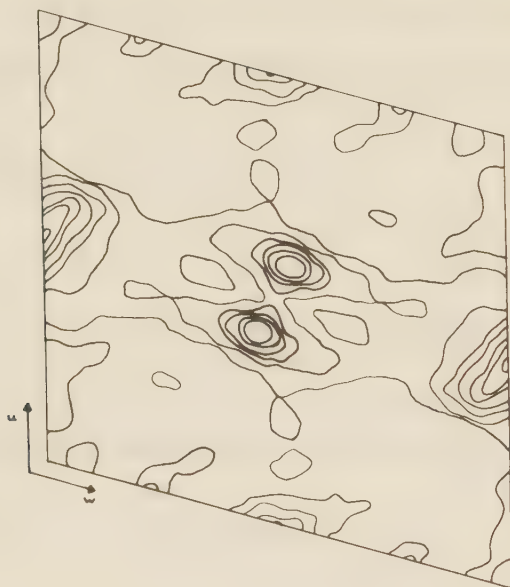


Abb. 6: Harker Schnitt $(u \frac{1}{2} w)$.

Die Koordinaten für die beiden Cs-Cs $2r_i$ Maxima im $(u \frac{1}{2} w)$

Schnitt sind:	u	v	w
1)	0.422	0.500	0.454
2)	0.510	0.500	0.094

Daraus errechnen sich die x , z Parameter der Atome in der Zelle zu:

	x	z
1)	0.211	0.977
2)	0.255	0.797



Abb. 7: Harker Schnitt ($0 \leq v \leq \frac{1}{2}$).

Da man aus den Patterson-Schnitten die relative Anordnung der Atome nicht ohne weiteres entnehmen kann, wurde der Ursprung der Zelle dadurch festgelegt, daß die Lage eines Cs-Cs $2r_i$ Maximums als durch den Vektor $+u, \frac{1}{2}, +w$ ent-

standen angenommen wurde. Dieses Caesiumatom wird in der Folge als Cs(I) bezeichnet. Das zweite $2r_i$ Maximum kann

durch

	+ u	+ w
1 + u		+ w
+ u	1 + w	
1 + u	1 + w	

entstehen. Damit ergeben sich auch in Projektionen (010) vier verschiedene Modelle.

Auf der Harkergeraden $\left[0 \ v \ \frac{1}{2}\right]$ findet man die Maxima, die durch das Vorhandensein der c Gleitspiegelebene entstehen. Es wurden auch hier nur 2 Maxima mit dem geforderten hohen Gewicht gefunden, sie haben die Koordinaten:

	u	v	w
1)	0.0	0.305	0.500
2)	0.0	0.161	0.500

Um die v-Parameter den u w Paaren zuordnen zu können, wurde das einfach zählende uvw-Maximum in den entsprechenden Schnitten in v aufgesucht. Caesium(I) hat demzufolge die vorläufigen Koordinaten:

x	y	z
0.211	0.896	0.977

Für das zweite Caesiumatom ergeben sich mehrere Möglichkeiten:

	x	y	z
1)	0.255	0.828	0.797
2)	0.255	0.328	0.797
3)	0.255	0.828	0.297
4)	0.255	0.328	0.297
5)	0.755	0.828	0.797
6)	0.755	0.328	0.797
7)	0.755	0.828	0.297
8)	0.755	0.328	0.297

Von diesen Modellen scheiden sofort vier auf Grund des sehr kurzen Caesium(I)- Caesium(II) Abstandes aus. Es sind die Modelle 1, 3, 6, 8. Der Abstand zwischen den Atomen liegt bei $2.3 \text{ \AA}$. Weitere Modelle können ausgeschlossen werden, wenn in den 3-dimensionalen Patterson-Schnitten die Maxima der Vektoren zwischen Cs(I) und Cs(II) gesucht werden. Nur für die Modelle 4 und 7 ergibt sich dann eine Übereinstimmung zwischen den zu erwartenden und den in den Schnitten auftretenden Maxima. Beide Modelle wurden zunächst unabhängig voneinander weiterverfolgt.

Die Berechnung der Strukturaktoren F_c für beide Modelle brachte für Modell 7 einen ähnlichen Verlauf der F_o - und F_c -Werte, während bei Modell 4 für die Reflexe $h00$ mit $h = 2n + 1$ erhebliche Abweichungen auftraten. Diese Reflexe werden stark beobachtet, aber nur schwach berechnet. Diese Diskrepanz war auf Grund der x-Parameter der Caesium in Modell 4 vorauszusehen.

Beide Modelle unterscheiden sich dadurch, daß bei Modell 7 die Caesium Atome die x-Parameter 0.211 und 0.245 und beim Modell 4 die Caesium Atome die Parameter 0.211 und 0.255 haben. Es ist

$$F_{\text{hoo}} = \sum_j f_j \cos 2\pi h x_j = f_1 \cos 2\pi h x_1 + f_2 \cos 2\pi h x_2 + \dots$$

Für den Fall, daß h geradzahlige Werte hat, erfolgt in jedem Fall Addition der partiellen F_c Werte.

Nimmt h ungeradzahlige Werte an, dann gibt es zwei Möglichkeiten:

- 1) Beide x-Parameter sind größer oder kleiner 0.25, es erfolgt immer Addition.
- 2) Die x-Parameter sind größer und kleiner 0.25. Die Vorzeichen der einzelnen Summanden sind verschieden, es erfolgt Subtraktion.

Zu diesem Zeitpunkt war als nächste schweres Atom das Zink zu suchen. Aus der bisherigen Kenntnis der Struktur war in Zusammenhang mit chemischen Überlegungen zu erwarten, daß der x-Parameter etwa 0.25 sein sollte. Nur dann ist nämlich eine elektrostatisch günstige Anordnung möglich.

4.3. Fourier-Synthese.

In Fourier-Schnitten, die mit den bisherigen Koordinaten für die Caesiumatome gemäß Modell 7 berechnet wurden, zeigte sich ein zusätzliches Maximum, das nach Gewicht und gefordertem x-Parameter die Lage des Zinkatoms sein konnte. Bei den anschließenden Strukturfaktorrechnungen und Dif-

ferentialsynthesen⁷⁾ machte sich die neue Atomlage stark bemerkbar, der R-Wert fiel in einem Zyklus von 0.48 auf 0.33.

Bei der Berechnung der Fourier-Schnitte mit Parametern aus Modell 4 zeigten sich zwei mögliche Lagen für Zink. Beide machten sich in Strukturfaktorrechnungen kaum bemerkbar, bei Differentialsynthesen wurde der x-Parameter von Cs(II) immer so verändert, daß beide Caesium-Atome gleichsinnig von $x = 0.25$ verschoben lagen. Aus diesem Grund wurde nun Modell 4 ebenfalls ausgeschlossen.

Nach der Schweratommethode sollten in einer Fouriersynthese, für die die Vorzeichen der meisten Koeffizienten durch die Lage der stark streuenden Schweratome nach Modell 7 gegeben war, auch Kohlenstoff- und Stickstoffatome gefunden werden.

Es gab auch hier wieder mehrere Kriterien, die bei der Suche von Nutzen waren. Der C - N Abstand ist aus mehreren anderen Strukturuntersuchungen bekannt, er beträgt $1.15^0 \text{ \AA}$. Die tetraedrische Symmetrie der CN^- - Ionen um das Zink ist im $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ noch weiter vorhanden wie das IR-Spektrum ausweist. Die intensive asymmetrische C - N Valenzschwingung wird beim $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ bei 2152 cm^{-1} gefunden, im $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ wird sie ebenfalls bei 2152 cm^{-1} gefunden.^{36) 37)} Aus Elektroneutralitätsgründen war zu erwarten, daß die Cyanidionen je zur Hälfte einen x-Parameter von etwa 0.0

bzw. 0.5 haben sollten. Ebenfalls sollten die Abstände zwischen dem Zinkatom und den Kohlenstoffatomen der Cyanidgruppen den Abständen, die im $K_2Zn(CN)_4$ gefunden werden (ca. 2 Å), ähnlich sein.

In Fourier-Schnitten, die mit den bisher gefundenen Atomlagen berechnet wurden, waren diese Lagen gut aufgelöst. Vernünftige Kohlenstoff- oder Stickstoff-Maxima, die den Voraussetzungen entsprachen, waren aber nicht zu finden. Deshalb wurden Differenz-Fourier-Schnitte angefertigt. Hier traten deutlich 4 Maxima heraus, die tetraedrisch in einem Abstand von etwa 2 - 3 Å vom Zink angeordnet waren. Die Auflösung in y-Richtung war noch schlecht (y ist auch die längste Gitterkonstante), deshalb wurden die Elektronendichten in den interessierenden Gebieten mit höherer Auflösung (0.01 · a bzw. b und c von Gitterpunkt zu Gitterpunkt) neu berechnet.

Weitere vier Maxima in einer Richtung, die in etwa einer linearen Abfolge Zn - C - N entsprach, wurden gefunden.

4.4. Verfeinerung der Struktur.

Differentialsynthesen sowie "Least-squares" Berechnungen brachten nur eine geringe Verbesserung des R-Wertes, die Parameter der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden sehr stark und ganz regellos geändert. Deshalb wurde eine weitere Verfeinerung nur über Fourier-Schnitte versucht. Die Parameter der Atome, die so gefunden wurden zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: Parameter der Atome in der Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

	x	y	z
Cs(I)	0.7943	0.1023	0.0165
Cs(II)	0.2080	0.3242	0.2150
Zn	0.7002	0.1171	0.4648
C(1)	0.1500	0.805	0.688
N(1)	0.065	0.751	0.678
C(2)	0.455	0.811	0.475
N(2)	0.500	0.745	0.470
C(3)	0.418	0.950	0.686
N(3)	0.460	0.001	0.790
C(4)	0.165	0.955	0.365
N(4)	0.095	0.005	0.263

Der R-Wert beträgt 0.204.

Dieses Ergebnis erscheint von den Anforderungen, die man an eine 3-dimensionale Strukturanalyse heute stellen kann, nicht befriedigend. Trotz vieler Versuche, auch mit anderen Modellen, konnte keine weitergehende Verfeinerung der Struktur erreicht werden. Das Modell erscheint vom chemischen Standpunkt aus gesehen zufriedenstellend. Es mußte deshalb der Schluß gezogen werden, daß eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Strukturfaktoren unter den gegebenen Umständen nicht erreichbar ist.

4.4.1. Einfluß verschiedener Faktoren auf die Verfeinerung.

Das Streuvermögen der Caesium- und Zinkatome ist gegenüber Kohlenstoff und Stickstoff sehr groß. Zusätzlich ist infolge der großen Elektronenzahl mit erheblichen Absorptionseffekten zu rechnen.

Als Regel für eine sichere Bestimmung der Atomlagen wird angegeben, daß das Verhältnis der Summe der Quadrate der Elektronenzahl der schweren Atome und der Summe der Quadrate der Elektronenzahl der leichten Atome in der Größenordnung von 1 liegen sollte.^{44) 45) 48) 53)} Wird das Verhältnis wesentlich größer, dann können die Fehler in der Bestimmung der relativen F^2 -Werte ebenso groß werden, wie die Beiträge der leichten Atome zur Strukturamplitude.⁵³⁾ Im Fall des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ liegt das Verhältnis

$$\sum z_{\text{schwer}}^2 / \sum z_{\text{leicht}}^2$$

bei 17. Charakteristisch war, daß während der Verfeinerung die Vorzeichen der F_0 Werte sich nur bei etwa 2 % änderte, es war auch bezüglich des R-Wertes nahezu gleichgültig, wohin neue C - oder N-Atome gelegt wurden.

Die Absorptionseffekte dürften hier die ausschlaggebende Rolle spielen. Der Einfluß der Absorption auf die Verfeinerung von Strukturen wurde von JEFFERY und ROSE anläßlich einer nicht befriedigenden Strukturuntersuchung des $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ genauer untersucht.^{38) 39) 40) 41)} Sie glauben, daß in den meisten Fällen, in denen genaue Messungen durchgeführt wurden, die Fehler infolge Absorption im Kristall

größer sind als die Meßfehler. Auch in den Fällen, in denen kugelförmige Kristalle untersucht werden, muß durch photographisches Vermessen die Größe der Kugel und ihre genauere Form bestimmt werden.

Für $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ wird nach der üblichen Methode für Cu - K_α - Strahlung der Massenschwächungskoeffizient μ zu

$$\mu = 633.3 \text{ cm}^{-1}$$

berechnet.⁴⁹⁾

Für Mo - K_α - Strahlung ist $\mu = 34.8 \text{ cm}^{-1}$. Die optimale Dicke eines Kristalls wäre bei Verwendung von Cu - Strahlung 0.003 cm, für Mo - Strahlung 0.05 cm.

Die verwendeten Kristalle hatten eine Dicke von 0.04 cm. Es wurde mit Cu - Strahlung gearbeitet, da die Anwendung von Mo - Strahlung experimentelle Schwierigkeiten bereitete. Als weiteres Indiz für das Vorliegen von Absorptionseffekten sei der hohe positive Temperaturfaktor angeführt, der bei "Least-squares" Berechnungen erhalten wurde.

4.5. Diskussion der Struktur.

In Abbildung 8 wird die schematische Projektion der Struktur auf (100) gezeigt.

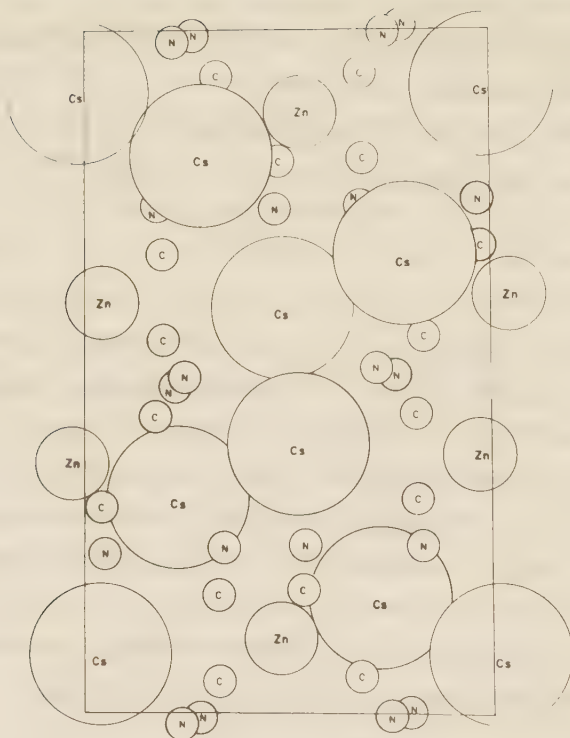


Abb. 8: Schematische Projektion der Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ auf (100).

Es liegen isolierte Tetraeder des $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ Komplexes vor, die Caesiumatome sind annähernd dichtest gepackt. Die Koordination der Caesiumatome durch die Cyanidgruppen entspricht keinem regulären Polyeder, es befinden sich 6 Cyanidionen in nächster Nähe. Die wichtigsten Abstände zwischen den Atomen können der Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5: Abstände und Winkel zwischen den Atomen.

Abstand [$\text{\AA}$]			Winkel [$^{\circ}$]	
Cs(I) - Cs(II)	4.90		C(1) - Zn - C(2)	111.8
Cs(I) - Zn	4.38		C(1) - Zn - C(3)	96.3
Cs(II) - Zn	4.37		C(1) - Zn - C(4)	116.3
Zn - C(1)	2.44		C(2) - Zn - C(3)	106.3
Zn - C(2)	1.90		C(2) - Zn - C(4)	113.0
Zn - C(3)	1.80		C(3) - Zn - C(4)	110.5
Zn - C(4)	2.01			
C(1) - N(1)	1.09			
C(2) - N(2)	1.10			
C(3) - N(3)	1.21			
C(4) - N(4)	1.23			

Da die Lagen der leichten Atome nicht genau bestimmbar sind, sind auch die Abstände und Winkel der Tabelle 5 mit dem gleichen Fehler behaftet.

Trotz des Überganges von der hochsymmetrischen Struktur der Spinelle zur Symmetrie $\frac{2}{m}$ läßt sich die Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ noch vom $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ ableiten. In Abbildung 9 wird die Projektion dieser Struktur auf (110) schematisch gezeigt.

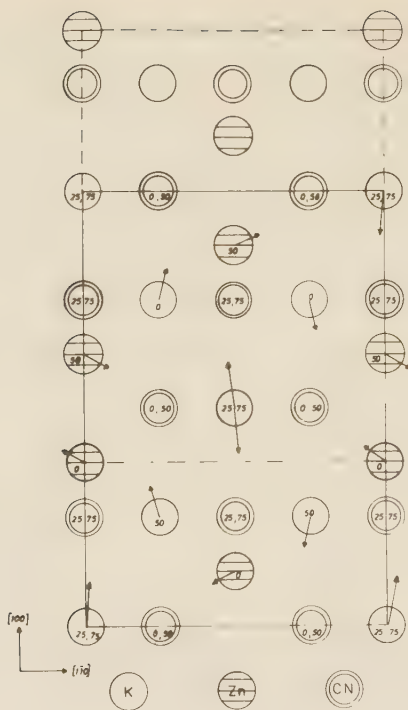


Abb. 9: Schematische Projektion der
Struktur des $K_2Zn(CN)_4$ auf (110).

Durch Verschieben des Ursprungs der Ausgangszelle des $K_2Zn(CN)_4$ um $-\frac{3}{8}$ längs (100) kommt man zum gleichen Ursprung wie beim $Cs_2Zn(CN)_4$. Die Ausgangszelle wird durch gestrichelte Linien angedeutet, die Verschiebung der Cae- sium- und Zinkatome gegenüber der $K_2Zn(CN)_4$ -Struktur wird durch Pfeile verdeutlicht. Die beigeschriebenen Zahlen geben die Höhe in $x \cdot 100$ an.

Diese Projektion entspricht der Projektion der Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ in Abbildung 8. Durch den monoklinen Winkel entsteht in der Projektion allerdings eine starke Verzerrung.

Zum Vergleich sind in Tabelle 6 die Gitterkonstanten des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ den entsprechenden Konstanten des $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ gegenüber gestellt.

Tabelle 6: Vergleich der Gitterkonstanten.

$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$
$a = 8.41 \text{ \AA}$	$a_t = 8.65 \text{ \AA} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$
$b = 15.5 \text{ \AA}$	$a_o = 12.52 \text{ \AA}$
$c = 9.4 \text{ \AA}$	$a_t = 8.65 \text{ \AA}$

5. Röntgenographische Strukturuntersuchung am $\text{CsZn}(\text{CN})_3$.

Die nadelförmigen Kristalle des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ waren sehr häufig verzwillingt, erst nach langem Suchen gelang es einen Einkristall zu finden. Die Zwillingschene lag parallel zur Nadelachse, gute Spaltbarkeit war senkrecht zur Nadelachse zu beobachten.

5.1. Gitterabmessungen und Raumgruppen.

Durch Weissenberg- und Precession-Aufnahmen wurde das Kristallsystem und die Gitterkonstanten bestimmt. $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ gehört demnach zum monoklinen System, durch die systematische Auslöschung der Reflexe mit $h + k + l \neq 2n$ wurde eine I-Zentrierung gefordert.

Eine Aufstellung mit I-Zentrierung ist im monoklinen System nicht üblich. Die entsprechende reduzierte Zelle ist A-zentriert.^{11) 12)} Mit der Matrix

	h_I	k_I	l_I
h_A	1	0	0
k_A	0	1	0
l_A	- 1	0	1

lassen sich die Indizes hkl des I-Gitters in die Indizes des A-Gitters transformieren. Aus praktischen Erwägungen, bedingt durch die verwendeten Rechenprogramme, wurden die Berechnungen mit der innenzentrierten Zelle durchgeführt. Die Tabelle der F_o und F_c Werte auf Seite 75 bezieht sich

ebenfalls auf die innenzentrierte Zelle. Die Gitterkonstanten wurden aus den Precession-Aufnahmen gewonnen, eine Ausgleichsrechnung über Guinier-Aufnahmen wurde nicht durchgeführt. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 8.18_4 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b = 18.48 \pm 0.03 \text{ \AA}$$

$$c = 5.186 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91.8_5^\circ \pm 0.05^\circ.$$

Mittels der nach der Schwebemethode gemessenen Dichte

$\rho_{\text{pyk}} = 2.48 \text{ gcm}^{-3}$ wurde die Zahl der Formeleinheiten Z zu 4 berechnet.

Nach den Auslöschungsbedingungen waren die Raumgruppen

Im , $\text{I} \frac{2}{\text{m}}$ möglich. Eine Berechnung der normalisierten Strukturamplituden E und der Vergleich $\langle |E| \rangle$, $\langle |E|^2 \rangle$, $\langle |E|^2 - 1 \rangle$, $\langle |E|^3 \rangle$, $\langle |E|^4 \rangle$ zeigte, daß ziemlich sicher eine azentrische Struktur vorliegt.

	berechnet	Erwartungswerte für	
		azentrische Strukturen	zentrische Strukturen
$\langle E \rangle$	0.224	0.886	0.708
$\langle E ^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0.603	0.731	0.968
$\langle E ^3 \rangle$	1.223	1.330	1.594
$\langle E ^4 \rangle$	1.665	ca. 2	ca. 3

It ist die mögliche Raumgruppe I_m ; die reduzierte Zelle die Symmetrie A_m . Die Punktlagen sind:

$$\begin{array}{lll} x, y, z; & x, \bar{y}, z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \\ x, 0, z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, & \frac{1}{2} + z; \\ x, \frac{1}{2}, z; & \frac{1}{2} + x, 0, & \frac{1}{2} + z; \\ 0, 0, 0; & \frac{1}{2}, & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \end{array}$$

2. Patterson-Synthese.

n den Pattersonschnitten, die mit den Reflexen der Zonen h_0, h_1, h_2 berechnet wurden, mußten bei der Raumgruppe I_m die Cs $2r_i$ Maxima $0, \bar{v}, 0$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2}$ auftreten, bedingt durch die Symmetrieeoperationen m und n .

Das Nullpunktmaximum wurde mit 200 berechnet. Die $Cs - Cs$ $2r_i$ Maxima auf den Harkergeraden haben das doppelte Gewicht, die Höhe des Maximums sollte deshalb bei 70 - 75 liegen. Gefunden wurden Maxima mit dem Gewicht 54, da aber kein anderes Maximum denkbar ist, das ein solches Gewicht auf der Harkergeraden hat, mußten diese Maxima als die $Cs - Cs$ $2r_i$ Maxima aufgefaßt werden.

Caesium liegt damit auf der vierzähligen Punktlage, es ergibt sich aus dem Vektor $v = 0.415$ der y -Parameter zu 0.2075.

Da die Struktur bezüglich der Spiegelebene parallel zur xz -Ebene beliebig verschiebbar ist, wurde sowohl x wie z gleich Null gesetzt. Caesium hat damit die Parameter:

x	y	z
0.0	0.2075	0.0

In Abbildung 10 wird der Schnitt (uvo) gezeigt.



Abb. 10: Patterson-Schnitt (uvo)
des CsZn(CN)_3 .

5.3. Fourier-Synthese.

Die Strukturfaktorrechnung mit Caesium auf $x = 0.0$, $y = 0.2075$, $z = 0.0$ brachte einen R-Wert von 0.469. Die anschließende Berechnung der Fourierschnitte zeigte zwei

mögliche Zink-Lagen auf der Spiegelebene m. Zink besetzt die zweizähligen Punktlagen 2) und 3) der Raumgruppe 'Im'. Die angenäherten Parameter der Atome sind:

	x	y	z
Zn(1)	0.24	0.00	0.30
Zn(2)	0.24	0.50	0.19.

Für die bisher gefundenen Atome Caesium und Zink wurde ein R-Wert für 275 unabhängige Reflexe von 0.305 berechnet. Neue Fourier-Schnitte, die herangezogen wurden, um nun, nachdem die Schweratome gefunden waren, auch die leichten Kohlenstoff- und Stickstoffatome zu finden, zeigten auch hier wieder kein eindeutiges Bild.

5.4. Ableitung eines Strukturmodells.

Folgende Überlegungen wurden angestellt, um vom kristallchemischen Standpunkt her ein plausibles Strukturmodell aufzustellen.

Die analytisch gefundene Zusammensetzung $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ und die Tatsache, daß eine Struktur mit isolierten ZnX_3 Baugruppen noch nie gefunden wurde, führen zu dem Schluß, daß $\text{Zn}(\text{CN})_4^-$ bzw. $\text{Zn}(\text{CN})_6^-$ -Koordinationspolyeder vorliegen sollten. Die Stöchiometrie $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$ kann dadurch erreicht werden, daß mehrere CN^- -Gruppen gleichzeitig zu zwei Zinkatomen koordiniert sind. Mögliche Verknüpfungen wären die von Tetraedern über gemeinsame Ecken oder von Oktaedern über gemeinsame Kanten oder Flächen. Für eine Verknüpfung spricht auch das

IR-Spektrum, in dem anstatt der asymmetrischen C - N Valenzschwingung bei 2152 cm^{-1} zwei Banden gefunden werden, bei 2152 cm^{-1} und bei 2215 cm^{-1} . Das weist daraufhin, daß zwei ungleichwertige CN^- -Gruppen vorhanden sind.

Die Verknüpfung über gemeinsame Tetraederecken führt zur Kettenstruktur $\infty^1 [\text{Zn}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}]$. Die Verknüpfung sollte innerhalb der Spiegelebene erfolgen, da der Abstand zwischen den Zinkatomen längs $[010]$ über $9\text{ \AA}$ beträgt und damit viel zu groß ist. Innerhalb der Spiegelebene kann die Verknüpfung längs $[100]$ oder $[001]$ erfolgen. Allerdings ist in Richtung $[001]$ der Abstand zwischen den Zinkatomen mit etwa $4.4\text{ \AA}$ etwas zu kurz. Die Summe der Radien $r_{\text{Zn}} + r_{\text{CN}} + r_{\text{Zn}}$ erfordert einen Abstand von etwa $5.2\text{ \AA}$. Dieser Abstand wird zwischen zwei Zinkatomen in Richtung $[100]$ gefunden. Auch die bei der Verknüpfung längs $[100]$ auftretenden Winkel sprechen für diese Verknüpfung, sie kommen nahe an den Tetraederwinkel ($109^\circ 28'$) heran, während im anderen Fall ein Winkel von ca. 75° gefunden wird.

Ein morphologischer Hinweis für eine solche Kettenstruktur ist die nadelförmige Gestalt der Kristalle und ihre gute Spaltbarkeit. Auch zeigen die optischen Eigenschaften der Kristalle Ähnlichkeit mit denen, die bei Silikaten mit Kettenstrukturen (Pyroxenen) gefunden werden.⁶²⁾

Das Vorliegen von verknüpften $\text{Zn}(\text{CN})_6$ -Oktaedern ist mit Sicherheit auszuschließen. Es ist mit den Symmetrieelementen der Raumgruppe 'Im' und der gefundenen Anordnung der

Schweratome keine Verknüpfung der Oktaeder über gemeinsame Kanten, Ecken oder Flächen denkbar.

5.5. Verfeinerung des Strukturmodells.

Die Strukturfaktorrechnung mit den nach diesem Modell entwickelten Lagen der Kohlenstoff und Stickstoff Atome brachte eine Verbesserung des R-Wertes von 0.305 auf 0.219. Die Verfeinerung der Koordinaten über Differentialsynthesen und "Least-squares" hatten das gleiche Ergebnis wie die Verfeinerung der Struktur des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$. Die Berechnungen wurden deshalb abgebrochen. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ist es nicht möglich, so genaue Intensitäten der Reflexe zu gewinnen, daß eine exakte Bestimmung der Lagen der Kohlenstoff und Stickstoff Atome in einem Schwermetallcyanid durchgeführt werden kann.

Die endgültigen Parameter der Atome sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Parameter der Atome in der Struktur des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$.

	x	y	z
Cs	0.0000	0.2081	0.0000
Zn(I)	0.2326	0.5000	0.1397
Zn(II)	0.2465	0.0000	0.2664
C(1)	0.037	0.000	0.050
N(1)	0.925	0.000	0.900
C(2)	0.425	0.000	0.060

Fortsetzung Tabelle 7:

	x	y	z
N(2)	0.545	0.000	0.920
C(3)	0.240	0.094	0.560
N(3)	0.240	0.141	0.680
C(4)	0.740	0.094	0.440
N(4)	0.740	0.141	0.320

5.6. Diskussion der Struktur.

In Abbildung 11 wird die Projektion der Elektronendichte der Struktur auf (001) gezeigt.

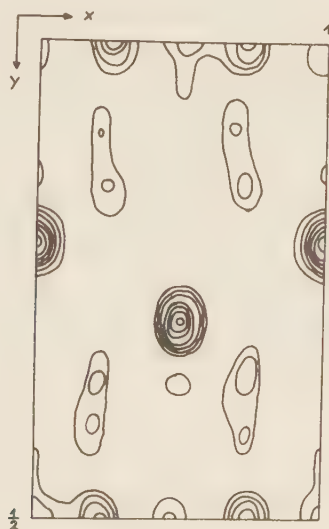


Abb. 11: Elektronendichte der Struktur des CsZn(CN)_3 , projiziert auf (001).

Die Zinkatome besetzen die speziellen Lagen auf der Spiegelebene. Ihre tetraedrische Koordination bleibt erhalten, es bilden sich unendliche Ketten von über Ecken verknüpften $\text{Zn}(\text{CN})_4$ -Tetraedern aus. Die verknüpfenden Kohlenstoff- und Stickstoffatome nehmen ebenfalls die speziellen Lagen ein, es sind die mit C(1), N(1), C(2), N(2) bezeichneten Atome. Die Atome C(3), N(3) ergänzen die Koordination des Zink(II) zum Tetraeder, die Atome C(4), N(4) die des Zink(I).

Die Größe der b-Gitterkonstante wird durch die Caesiumatome bestimmt, die sich in Richtung $[010]$ zwischen den ${}^1_{\infty}[\text{Zn}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}]$ - Ketten befinden. Sechs Cyanidionen bilden ein Polyeder um die Caesiumatome.

Die Abstände, die aus der Abstands- und Winkelrechnung erhalten wurden, stellen eine erste Näherung dar. Um exakte Aussagen über Bindungsabstände und Winkel machen zu können, sollte eine weitergehende Verfeinerung der Koordination durchgeführt werden. Dies bleibt einer späteren Arbeit nach einer erneuten Bestimmung der Intensitäten mit Einkristalldiffraktometern vorbehalten.

Die vorläufigen Abstände und Winkel werden in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Abstände und Winkel zwischen den Atomen.

Abstand [$\text{\AA}$]			Winkel [$^\circ$]		
Zn(I)	- N(1)	2.04	N(1)	- Zn(I)	- N(2) 96
Zn(I)	- N(2)	2.14	N(1)	- Zn(I)	- C(4) 107
Zn(I)	- C(4)	2.02	N(2)	- Zn(I)	- C(4) 112
Zn(II)	- C(1)	2.01	C(4)	- Zn(I)	- C(4) 118
Zn(II)	- C(2)	1.84	C(1)	- Zn(II)	- C(2) 110
Zn(II)	- C(3)	2.31	C(1)	- Zn(II)	- C(3) 109
C(1)	- N(1)	1.18	C(2)	- Zn(II)	- C(3) 114
C(2)	- N(2)	1.24	C(3)	- Zn(II)	- C(3) 97
C(3)	- N(3)	1.06			
C(4)	- N(4)	1.06			

6. Zur Struktursystematik der Caesium-cyanozinkate.

Die Erwartung, die in Abschnitt 2.2.3. ausgesprochen wurde, daß innerhalb der Reihe der Alkali-cyanozinkate die Verbindung mit Caesium als Alkali-kation eine besondere Stellung einnehmen sollte, hat sich bestätigt. Beim $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ findet man noch kubische Symmetrie, während beim $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ nur noch die Symmetrie 2/m zu finden ist. Kann man bei den übrigen Alkali-cyanozinkaten noch davon ausgehen, daß die A- und B-Kationen in die Lücken der dichtest gepackten Cyanidionen eingelagert sind, so ist diese Annahme beim $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ falsch. Hier sind es die großen Caesiumatome, die annähernd dichtest gepackt sind. Demzufolge verliert das Strukturprinzip, aus dem K. KUGIMIYA und H. STEINFINK eine Struktursystematik entwickelten, seine Gültigkeit. Der nach diesem Strukturprinzip vorausgesagte Strukturtyp, wird vom $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ nicht ausgebildet.

Die ungünstige dichte Packung der Caesium-Kationen hat zur Folge, daß gleichzeitig ein anderes Strukturprinzip verwirklicht wird. Die isolierten $\text{Zn}(\text{CN})_4$ -Baugruppen werden zu Ketten verknüpft, was zur Stöchiometrie $\text{Zn}(\text{CN})_3^\tau$ oder $\infty[\text{Zn}(\text{CN})_2(\text{CN})_{2/2}]$ führt. Zwischen den Ketten sind die Caesiumatome eingelagert. Es resultiert eine Struktur, die mit den Kettenstrukturen der Pyroxene vergleichbar ist. Die Regel von GATTOW, nach der bei großen Ionenradien r_A und/oder r_B die Ausbildung von Ketten- oder Schichtstrukturen gegenüber der Bildung isolierter Koordinationspolyeder bevorzugt

sein sollte, wird durch die Struktur des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ bestätigt. Das Verhältnis der Ionenradien $r_{\text{Zn}}/r_{\text{Cs}}$ entspricht einem Wert, bei dem die Verwirklichung beider Strukturprinzipien noch möglich ist. Da bei den analogen Cs-Cadmaten und -Mercuraten die Ionenradien r_{A} zunehmen, ist das gleichzeitige Auftreten der isolierten und der kettenförmig verknüpften $\text{A}(\text{CN})_4$ -Tetraeder nicht mehr zu erwarten. Dementsprechend sind die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ und $\text{Cs}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ noch nicht beschrieben worden.

7. Experimenteller Teil.

7.1. Darstellung der Verbindungen.

Durch die Umsetzung einer Lösung von $\text{Ba}(\text{CN})_2$ mit Cs_2SO_4 wurde eine Lösung von CsCN hergestellt. Der Gehalt des $\text{B2}(\text{CN})_2$ an CN^- wurde titrimetrisch nach SCHULEK bestimmt.

Nach der Methode von SCHULEK kann CN^- jodometrisch bestimmt werden. Es laufen folgende Reaktionen ab:



Durch 25 %ige H_3PO_4 wird HCN aus Cyaniden frei gesetzt, die sich mit überschüssigem Brom zu Bromcyan umsetzt. Restliches Brom wird durch Zusatz von Phenol entfernt. Nach der Zugabe von KJ wird das ausgeschiedene Jod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wie üblich titriert.

$$1 \text{ ml } \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \hat{=} 1.3009 \text{ mg CN.}$$

Der nach dieser Methode bestimmte Gehalt des technischen $\text{Ba}(\text{CN})_2$ an CN^- lag bei 49.5 %.

20.1 gr $\text{Ba}(\text{CN})_2$ wurden in 200 ml H_2O unter leichtem Erwärmen gelöst, dazu wurde unter starkem Rühren 19 gr Cs_2SO_4 gegeben. Nach längerem Stehen (12 Stunden) wurde das ausgefallene BaSO_4 abzentrifugiert. Zur Kontrolle wurde der Gehalt der Lösung an CsCN titrimetrisch ermittelt. Die äquivalente Menge $\text{Zn}(\text{CN})_2$ wurde unter starkem Rühren ohne

Erwärmen zugegeben, da es sich bei früheren Versuchen gezeigt hatte, daß beim Erhitzen durch die endotherme Hydrolyse HCN gebildet wird, das entweicht, wodurch der Titer der Lösung geändert wird.

7.2. Herstellung von Einkristallen.

Zur Herstellung der Einkristalle wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, bei genau definierten Bedingungen (Temperatur, Verdampfungsgeschwindigkeit) zu arbeiten.^{54) 58)}

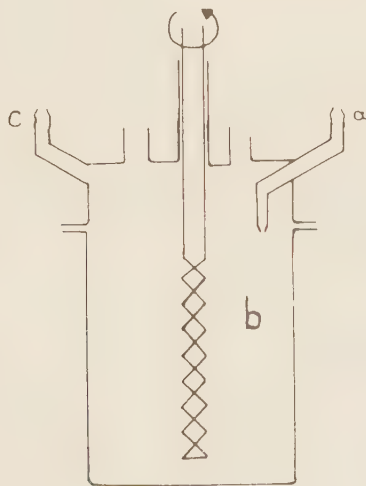


Abb. 12: Apparatur zur Herstellung
von Einkristallen.

Durch die Kapillare a wird ein inertes Gas (N_2 aus Stahlflaschen) geleitet, das sich im Kristallisiererraum b mit Lösungsmitteldampf sättigt und bei c abgeleitet wird. Durch Rühren wird dafür gesorgt, daß keine Konzentrationsgradienten ausgebildet werden. Durch die Öffnungen an der Oberseite des Deckels können Glasfäden eingeführt werden, an denen Kristallisationskeime befestigt sind. Das ganze Gefäß kann in einen Thermostaten gestellt werden. Es gelang damit, sehr große Einkristalle des $Rb_2Zn(CN)_4$ und des $Cs_2Zn(CN)_4$ zu züchten.

7.3. Analysen.

Für die Analysen wurde aus dem Gemenge der Nadeln und Oktaeder unter dem Mikroskop genügend große Mengen beider Arten ausgesucht. Zink wurde nach dem Abbrauchen mit $H_2SO_{4\text{konz}}$ durch Titrieren mit Titriplex (III) quantitativ bestimmt, CN^- nach der Methode von SCHULEK.

Analyse der Oktaeder.

Für $Cs_2Zn(CN)_4$	Gehalt an Zn	Gehalt an CN
berechnet:	15.0 %	23.9 %
gefunden:	14.5 %	23.2 %

Analyse der Nadeln.

Für CsZn(CN)_3	Gehalt an Zn	Gehalt an CN
berechnet:	23.6 %	28.2 %
gefunden:	23.5 %	27.1 %

7.4. Dichtebestimmung.

Die Dichte der Verbindungen wurde nach der Schwebemethode bestimmt. Als flüssige Phase diente eine Mischung aus Bromoform und Brombenzol, die Dampfdrucke beider Flüssigkeiten sind bei 20° C nahezu gleich.

Das Volumen des Pyknometers wurde durch Eichen mit bidestilliertem Wasser bestimmt.

$$V_{\text{pyk}} = 2.7493 \pm 0.0002 \text{ cm}^3$$

Als Mittelwert aus 3 Bestimmungen ergab sich

$$\begin{aligned} \text{für } \text{Cs}_2\text{Zn(CN)}_4: \quad \rho_{\text{pyk}} &= 2.58 \pm 0.01 \text{ gcm}^{-3}, \\ \rho_{\text{Rö}} &= 2.49 \text{ gcm}^{-3}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{für } \text{CsZn(CN)}_3: \quad \rho_{\text{pyk}} &= 2.42 \pm 0.04 \text{ gcm}^{-3}, \\ \rho_{\text{Rö}} &= 2.33 \text{ gcm}^{-3}. \end{aligned}$$

Die Zahl der Formeleinheiten wird aus der Dichte ρ_{pyk} , dem Molekulargewicht M , dem Volumen V der Elementarzelle und der Loschmidt'schen Zahl N_L nach der Formel

$$Z = \frac{\rho_{\text{pyk}} \cdot V \cdot N_L}{M}$$

berechnet. In beiden Fällen werden 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet. Dabei ist das Volumen der Elementarzelle des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

$$V = 8.415 \cdot 15.57 \cdot 9.176 \cdot \sin 105.3^\circ = 1158.5 \text{ [\AA}^3\text{]}$$

das Volumen der Elementarzelle des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ ist

$$V = 8.184 \cdot 18.48 \cdot 5.18 \cdot \sin 91.8^\circ = 785.0 \text{ [\AA}^3\text{]}$$

7.5. Röntgenographische Untersuchung.

Alle Röntgenaufnahmen wurden mit beidseitig beschichtetem Röntgenfilm "DONEO" (Fa. Adox) hergestellt. Als Hochspannungsquelle dienten die Geräte "KRISTALLOFLEX 2" und "KRISTALLOFLEX 4" der Fa. Siemens.

7.5.1. Pulveraufnahmen.

Zur Identifizierung der Substanzen wurden Pulveraufnahmen angefertigt unter Verwendung der CuK_α -Strahlung. Für die Aufnahmen wurde eine Guinier-DE WOLFF II Kamera der Fa. Nonius mit asymmetrischer Filmlage verwandt. In Tabelle 9 und Tabelle 10 sind die gemessenen Werte angegeben. Die geschätzten Intensitäten werden wie folgt abgekürzt:

s. st = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
s. s. = sehr schwach.

Tabelle 9: Auswertung der Guinier-Aufnahme des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

Nr.	$\sin^2 \vartheta$	Intensität	Nr.	$\sin^2 \vartheta$	Intensität
1	0.01017	s	15	0.06458	m
2	0.01264	m	16	0.06649	s. s
3	0.02305	s	17	0.07790	m
4	0.02810	st	18	0.08070	s. s
5	0.03224	s	19	0.08530	m
6	0.03408	s. st	20	0.09200	m
7	0.03545	s. st	21	0.09417	s
8	0.03668	s. st	22	0.10335	s
9	0.03728	s	23	0.11061	m
10	0.05076	m	24	0.11518	s
11	0.05196	s	25	0.12183	s
12	0.05410	s	26	0.13104	s
13	0.05610	s.st	27	0.15092	m
14	0.06252	s	28	0.17567	s

Tabelle 10: Auswertung der Guinier-Aufnahme des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$.

Nr.	$\sin^2 \vartheta$	Intensität	Nr.	$\sin^2 \vartheta$	Intensität
1	0.00826	m	8	0.05462	m
2	0.02570	s	9	0.05786	st
3	0.03350	st	10	0.05948	m
4	0.03380	s	11	0.10280	s
5	0.03524	m	12	0.12984	m
6	0.03819	st	13	0.13574	s
7	0.04484	s			

7.5.2 Einkristallaufnahmen.

Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen wurden mit Cu K_{α} - Strahlung in den Kameras der Firma Stoe, Heidelberg und der Firma Nonius, Delft hergestellt. Für beide Typen beträgt der Kamera Durchmesser 57.3 mm.

Precession-Aufnahmen wurden mit der Kamera der Firma Nonius unter Verwendung der Mo- K_{α} -Strahlung bei einem Kristall-Film Abstand von 60 mm erhalten.

$$\begin{aligned} \text{Nach den Beziehungen} \quad \operatorname{tg} \mu &= \frac{2e}{2r} \\ t &= \frac{n \lambda}{\sin \mu} \end{aligned}$$

wurde aus den Drehkristallaufnahmen der Identitätsabstand in Richtung der Drehachse bestimmt. Es ist: μ = Schichtlinienwinkel, e = Schichtlinienabstand, r = Radius der Kamera, n = Nummer der Schichtlinie, t = Identitätsabstand, λ = Wellenlänge.

In den folgenden Tabellen ist je eine Drehkristallaufnahme des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ und des $\text{CsZn}(\text{CN})_3$ ausgewertet.

Tabelle 11: Drehkristallaufnahme des $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

n	$2e$ [mm]	$\lg \operatorname{tg} \mu$	$\lg \sin \mu$	t [$\text{\AA}$]
1	5.9	9.01270-10	9.01042-10	15.05
2	11.7	9.31004-10	9.301174-10	15.41
3	18.0	9.49702-10	9.476593-10	15.43

Tabelle 12: Drehkristallaufnahme des CsZn(CN)_3 .

n	2 θ [mm]	lg tg μ	lg sin μ	t [$\text{\AA}$] ⁹
1	18.0	9.49702-10	9.476593-10	4.9
2	42.2	9.86716-10	9.77300-10	5.2

Die endgültigen Gitterkonstanten wurden aus Precession-Aufnahmen bestimmt, die eine größere Genauigkeit bieten.¹⁴⁾

Die Auswertung der Weissenberg-Aufnahmen der nullten und höheren Schichtlinien erfolgte nach der Methode von BUERGER. Es wurde die "equinclination" Technik angewandt.¹²⁾

7.5.3. Bestimmung der relativen Intensität.

Die Intensitäten wurden unter Zuhilfenahme einer Standard-Schwärzungsskala visuell geschätzt. Die Schwärzungsskala wurde durch abgestufte Belichtungszeiten (2, 4, 6, 8, 10... Minuten) von Schwenkaufnahmen des Kristalls hergestellt. Durch genau gleich lange Belichtungszeiten der Filme aller Schichtlinien einer Drehachse nach der "Multiple Film" Methode, sowie gleichzeitiges Entwickeln aller Filme, wurde versucht zu normierten Intensitäten zu gelangen. Bei der "Multiple Film" Methode wurden 3 Filme gleichzeitig belichtet, die sehr starken Reflexe wurden in einer gesonderten Aufnahme mit etwa 2 Stunden Belichtungszeit erfaßt.

7.5.4. Tabellen der Strukturfaktoren.

In den Tabellen 13 und 14 werden die Indizes hkl , der berechnete Strukturfaktor F_o und der beobachtete Strukturfaktor F_o angegeben. Es werden Fotokopien der von der Rechenanlage ausgedruckten Werte gezeigt.

In der folgenden Tabelle 13 sind die Strukturfaktoren des $Cs_2Zn(CN)_4$ angegeben.

Tabelle 13:

H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO
0	0	2	29	35	0	0	4	160	129
0	0	6	50	61	0	0	8	16	33
0	0	10	29	21	1	0	2	-74	69
-1	0	2	6	35	1	0	4	79	59
-1	0	4	-59	48	1	0	6	-44	40
-1	0	6	58	54	1	0	8	62	59
-1	0	8	-50	41	2	0	0	-168	99
2	0	2	-33	52	-2	0	2	-41	49
2	0	4	-38	43	-2	0	4	-176	139
-2	0	6	-29	51	2	0	8	27	30
-2	0	8	-70	71	-2	0	10	-34	35
3	0	0	-127	104	3	0	2	36	34
3	0	4	-91	76	-3	0	4	-38	34
-3	0	6	-59	50	3	0	8	-50	44
-3	0	10	-42	31	4	0	0	78	97
4	0	2	14	9	-4	0	2	34	25
-4	0	4	158	148	-4	0	6	20	28
4	0	8	-53	45	-4	0	8	95	78
-4	0	10	28	36	5	0	0	90	103
5	0	2	-24	28	-5	0	2	-17	28
5	0	4	68	58	-5	0	4	50	59
-5	0	6	26	35	-5	0	10	41	34
6	0	0	14	27	-6	0	2	24	36
6	0	4	66	59	-6	0	4	-75	100
-6	0	8	-77	59	-6	0	10	-8	23
7	0	0	-73	76	-7	0	2	15	57
7	0	4	-38	40	-7	0	4	-70	80
-7	0	8	-31	25	-7	0	10	-31	28
8	0	0	-59	66	-8	0	2	-18	35
8	0	4	-61	48	-8	0	8	42	42
9	0	0	37	30	-9	0	2	-17	34
-9	0	4	55	85	-9	0	6	-11	27
-9	0	8	34	31	10	0	0	56	43
-10	0	4	32	41	1	0	0	27	16
-5	0	8	8	0	-3	0	8	25	0
-8	0	6	-18	0	-7	0	6	-6	0
-6	0	6	10	0	-8	0	4	1	0
4	0	4	-28	0	4	0	6	10	0
3	0	6	7	0	2	0	6	-27	0
2	1	1	-31	36	-2	1	11	-50	30
-1	1	11	-43	33	-2	1	1	-22	30
2	1	3	-67	62	-2	1	3	-58	62
2	1	4	-66	59	-2	1	4	-46	47
2	1	6	70	51	0	1	3	80	70
0	1	4	34	33	0	1	6	-64	56
1	1	1	87	69	-1	1	1	-26	19
-1	1	3	37	38	1	1	3	47	47
1	1	4	16	27	1	1	5	72	69
-1	1	5	-58	56	1	1	6	35	33
-1	1	6	-77	69	1	1	9	27	33
-1	1	9	-36	38	-2	1	8	-54	43
3	1	1	-95	95	-3	1	1	-35	38
3	1	3	-81	77	-3	1	3	-84	104
3	1	4	-6	23	-3	1	4	7	23
3	1	5	-66	73	-3	1	5	21	19
3	1	6	39	33	-3	1	6	108	113
-3	1	8	23	27	-3	1	9	30	27
-3	1	10	40	27	4	1	1	-21	14

-4	1	1	64	52	4	1	3	49	45
-4	1	1	-17	36	-4	1	5	31	41
4	1	6	-63	43	-4	1	8	47	51
5	1	1	84	110	-5	1	1	56	65
5	1	3	79	79	-5	1	3	103	106
-5	1	5	23	19	5	1	6	-61	49
-5	1	6	-99	112	-5	1	10	-58	49
6	1	1	25	23	-6	1	1	-30	33
6	1	3	-15	19	-6	1	3	18	23
-6	1	4	18	19	-6	1	6	-36	41
6	1	2	65	70	-6	1	2	-74	82
6	1	0	-40	59	7	1	1	-39	47
-7	1	1	-53	78	7	1	2	63	61
7	1	3	-55	54	-7	1	3	-68	66
-7	1	5	-46	47	-7	1	6	59	54
-7	1	10	60	45	8	1	0	24	38
8	1	1	-29	27	-8	1	2	66	74
-8	1	3	-33	43	8	1	4	-9	23
8	1	6	-2	23	-8	1	6	48	52
-9	1	1	43	41	9	1	2	-70	56
-9	1	2	41	36	-9	1	5	39	43
-10	1	2	-41	43	-10	1	3	37	38
-10	1	4	28	33	-9	1	7	59	51
-7	1	7	-69	61	-5	1	7	54	49
-4	1	7	39	36	-2	1	7	-65	54
-1	1	7	-34	43	1	1	7	70	57
5	1	7	51	43	5	1	2	-17	27
-5	1	2	-73	80	5	1	0	-5	14
-4	1	11	48	33	4	1	2	-95	79
-4	1	2	59	64	4	1	0	38	86
3	1	7	-63	54	3	1	0	21	27
3	1	2	-53	49	-3	1	2	151	144
2	1	0	-21	23	2	1	2	64	75
-1	1	2	-157	113	1	1	2	148	112
0	1	7	61	62	0	1	2	-27	30
0	1	1	17	23	7	1	0	12	0
-9	1	0	3	0	-10	1	0	10	0
-10	1	1	7	0	-8	1	1	11	0
-7	1	2	-1	0	-2	1	2	-7	0
8	1	3	-12	0	-9	1	3	39	0
5	1	4	14	0	4	1	4	29	0
-1	1	4	-11	0	-4	1	4	12	0
-5	1	4	17	0	-7	1	4	-24	0
-8	1	4	-25	0	-9	1	4	23	0
8	1	5	-19	0	5	1	5	27	0
4	1	5	-12	0	2	1	5	1	0
0	1	5	8	0	-2	1	5	-20	0
-6	1	5	-16	0	-8	1	5	9	0
-2	1	6	24	0	-4	1	6	-2	0
-9	1	6	-13	0	-3	1	7	-15	0
-1	1	8	-29	0	1	1	8	31	0
-5	1	8	4	0	-7	1	8	-19	0
-2	1	9	-10	0	-4	1	9	9	0
-5	1	9	-4	0	-7	1	9	-11	0
-1	1	10	-2	0	-2	1	10	40	0
-4	1	10	-27	0	-10	2	5	-47	39
-10	2	3	-52	58	-10	2	2	29	40
-9	2	5	55	58	-9	2	3	-22	39
-9	2	2	34	35	-9	2	1	54	48
-8	2	9	83	56	-8	2	6	24	29

-8	2	5	94	96	-8	2	3	61	77
8	2	2	-37	39	-8	2	1	47	68
8	2	1	-74	81	-7	2	5	-33	40
-7	2	3	43	69	7	2	3	39	29
-7	2	2	-54	79	7	2	2	-33	29
-7	2	1	-55	73	7	2	1	-36	61
-7	2	0	25	23	-6	2	9	-66	48
-6	2	6	-43	29	-6	2	5	-122	118
6	2	5	80	51	-6	2	3	-58	66
6	2	3	36	44	-6	2	2	-17	20
6	2	2	24	23	-6	2	1	-106	147
6	2	1	100	141	-5	2	3	-41	53
5	2	3	-42	33	-5	2	2	61	76
5	2	2	59	64	-5	2	1	41	63
5	2	1	67	71	-5	2	0	-19	26
-4	2	6	54	45	-4	2	5	97	103
4	2	5	-100	81	4	2	3	-92	84
-4	2	2	48	63	-4	2	1	140	167
4	2	1	-78	98	-4	2	0	-23	16
-3	2	9	78	52	3	2	6	-42	35
-3	2	5	57	55	3	2	5	-80	63
-3	2	3	32	55	3	2	3	27	37
-3	2	2	-19	26	3	2	2	-44	42
3	2	1	-96	92	-3	2	0	23	12
-2	2	9	35	37	2	2	9	87	67
-2	2	7	63	49	2	2	7	52	51
-2	2	6	-62	57	-2	2	5	-37	33
2	2	5	97	92	-2	2	4	34	29
-2	2	3	46	57	2	2	3	130	109
-2	2	2	-135	132	2	2	2	-52	62
-2	2	1	-137	104	2	2	1	34	26
-2	2	0	14	12	-1	2	9	-87	69
1	2	9	61	45	-1	2	6	-46	35
1	2	6	47	33	-1	2	5	-93	93
1	2	5	95	101	-1	2	4	47	40
-1	2	3	-26	31	1	2	2	88	66
-1	2	1	-29	23	1	2	1	75	52
0	2	9	-72	63	0	2	7	-71	68
0	2	5	-38	53	0	2	3	-103	103
0	2	2	52	49	0	2	1	50	37
1	2	0	-11	0	6	2	0	-3	0
8	2	0	4	0	-9	2	0	-10	0
-3	2	1	-1	0	4	2	2	3	0
-1	2	2	10	0	-8	2	2	-12	0
1	2	3	-4	0	-4	2	3	18	0
6	2	4	-18	0	4	2	4	10	0
3	2	4	26	0	2	2	4	-14	0
1	2	4	-32	0	0	2	4	-11	0
-3	2	4	5	0	-4	2	4	-29	0
-6	2	4	11	0	-7	2	4	18	0
-8	2	4	-18	0	-9	2	4	-14	0
-10	2	4	3	0	2	2	6	3	0
0	2	6	18	0	-3	2	6	16	0
1	2	7	-11	0	-1	2	7	2	0
-3	2	7	5	0	-6	2	7	-7	0
-8	2	7	28	0	2	2	8	-22	0
1	2	8	-11	0	0	2	8	21	0
-1	2	8	38	0	-2	2	8	-9	0
-3	2	8	-29	0	-6	2	8	17	0
-8	2	8	-26	0	-10	3	5	36	39

-10	3	4	-30	0	3	3	5	10	0
-9	3	5	-15	0	-7	3	5	-12	0
3	3	6	-4	0	0	3	6	4	0
-2	3	6	-12	0	-7	3	6	18	0
-8	3	6	28	0	-9	3	6	17	0
-1	3	7	6	0	-6	3	7	-5	0
-7	3	8	40	0	-3	3	9	-32	0
-5	3	9	39	0	-6	3	9	-16	0
-7	3	6	18	0	0	4	0	-105	147
0	4	1	-88	67	0	4	2	-105	99
0	4	3	46	33	0	4	4	-86	94
0	4	5	-60	54	0	4	6	-41	26
0	4	7	-25	19	1	4	0	-16	25
2	4	0	142	132	3	4	0	19	38
4	4	0	-44	55	5	4	0	-47	56
7	4	0	28	31	8	4	0	32	31
-1	4	1	-26	26	2	4	1	78	97
-2	4	1	47	40	3	4	1	33	39
-3	4	1	52	35	4	4	1	-58	73
-4	4	1	-9	14	5	4	1	-45	53
-5	4	1	-60	45	6	4	1	19	26
7	4	1	33	41	-7	4	1	32	19
1	4	2	0	13	-1	4	2	-28	37
2	4	2	46	69	-2	4	2	79	48
3	4	2	-4	31	6	4	0	-11	0
9	4	0	-17	0	1	4	1	12	0
-6	4	1	-12	0	-3	4	2	15	0
4	4	2	-7	0	-4	4	2	-28	0
5	4	2	-9	0	-5	4	2	-6	0
6	4	2	-15	0	-6	4	2	10	0
7	4	2	11	0	0	5	1	-72	68
0	5	2	18	27	0	5	4	-62	69
0	5	5	-92	95	0	5	7	-2	13
1	5	0	43	48	2	5	0	42	50
3	5	0	-12	26	4	5	0	-51	61
6	5	0	41	61	-1	5	1	-81	64
2	5	1	71	63	-2	5	1	24	31
3	5	1	58	81	-3	5	1	117	81
4	5	1	-64	73	5	5	1	-67	87
-5	5	1	-90	49	6	5	1	26	35
7	5	1	50	59	-7	5	1	42	31
1	5	2	-67	75	-1	5	2	86	75
2	5	2	-20	33	-3	5	2	-50	37
4	5	2	31	45	6	5	2	-27	25
7	5	2	-23	31	0	5	3	-15	0
0	5	6	34	0	0	5	0	0	0
5	5	0	10	0	7	5	0	2	0
8	5	0	-19	0	9	5	0	-8	0
1	5	1	7	0	-4	5	1	23	0
-6	5	1	-29	0	-2	5	2	8	0
3	5	2	22	0	-4	5	2	-21	0
5	5	2	8	0	-5	5	2	37	0
0	6	1	32	32	0	6	2	-143	141
0	6	3	26	16	0	6	5	55	57
0	6	6	-56	23	3	6	0	-21	24
5	6	0	15	19	7	6	0	-9	31
9	6	0	4	7	2	6	1	-75	65
3	6	1	-10	23	4	6	1	72	85
-4	6	1	-46	34	6	6	1	-32	38
-6	6	1	43	26	1	6	2	-59	65

2	6	2	73	81	-2	6	2	128	102
3	6	2	100	114	-3	6	2	50	39
-4	6	2	-84	108	5	6	2	-65	93
-5	6	2	-71	49	6	6	2	-30	36
7	6	2	43	47	0	6	4	-5	0
0	6	0	9	0	1	6	0	5	0
2	6	0	-5	0	4	6	0	2	0
6	6	0	-6	0	8	6	0	2	0
1	6	1	-9	0	5	6	1	9	0
7	6	1	-13	0	-1	6	1	26	0
-2	6	1	9	0	-3	6	1	-16	0
-5	6	1	19	0	-1	6	2	9	0
4	6	2	-13	0	0	7	1	-25	22
0	7	3	-24	11	0	7	4	55	33
0	7	5	-18	19	1	7	0	-164	134
2	7	0	-57	42	3	7	0	106	106
4	7	0	65	63	5	7	0	-24	33
6	7	0	-73	72	8	7	0	44	37
9	7	0	44	34	2	7	1	21	26
-2	7	1	32	27	4	7	1	-15	27
0	7	2	-31	12	1	7	2	-37	51
-1	7	2	24	27	2	7	2	34	38
-2	7	2	12	35	-3	7	2	-18	13
4	7	2	-20	36	7	7	0	-28	0
1	7	1	3	0	3	7	1	-11	0
5	7	1	1	0	6	7	1	-1	0
7	7	1	7	0	-1	7	1	-8	0
-3	7	1	8	0	-4	7	1	-4	0
-5	7	1	-5	0	-6	7	1	-5	0
3	7	2	16	0	5	7	2	4	0
6	7	2	8	0	-4	7	2	3	0
0	8	0	5	25	0	8	1	47	58
0	8	2	97	77	0	8	5	48	57
0	8	6	30	24	0	8	7	35	35
1	8	0	-13	18	3	8	0	40	34
5	8	0	-44	47	-1	8	1	54	54
2	8	1	-70	68	-3	8	1	-52	44
4	8	1	58	74	5	8	1	19	23
-5	8	1	31	13	6	8	1	-29	31
-6	8	1	39	39	7	8	1	-23	27
2	8	2	-66	64	-2	8	2	-106	85
3	8	2	-40	27	-4	8	2	69	44
5	8	2	39	43	0	8	3	0	0
0	8	4	13	0	2	8	0	11	0
4	8	0	0	0	6	8	0	4	0
7	8	0	19	0	1	8	1	-26	0
3	8	1	-4	0	-2	8	1	-6	0
-4	8	1	-30	0	1	8	2	26	0
4	8	2	3	0	6	8	2	27	0
-1	8	2	-7	0	-3	8	2	-22	0
0	9	5	79	71	0	9	6	46	40
4	9	0	11	29	0	9	1	45	44
-1	9	1	61	54	2	9	1	-54	61
3	9	1	-37	47	-3	9	1	-85	77
4	9	1	47	54	-4	9	1	-15	18
5	9	1	47	58	-5	9	1	68	55
6	9	1	-28	34	7	9	1	-35	37
1	9	2	-40	65	-1	9	2	48	40
2	9	2	-41	37	4	9	2	50	52
6	9	2	-35	30	0	9	0	0	0

0	9	3	-7	0	0	9	4	-5	0
1	9	0	-9	0	0	2	9	0	0
3	9	0	-6	0	0	5	9	0	0
6	9	0	-1	0	0	7	9	0	0
1	9	1	-17	0	0	-2	9	1	0
0	9	2	22	0	0	3	9	2	0
5	9	2	-1	0	0	-2	9	2	0
-3	9	2	-31	0	0	-4	9	2	0
0	10	1	-59	54	0	0	10	2	58
0	10	4	67	75	0	0	10	5	-47
0	10	0	72	66	0	2	10	0	-58
4	10	0	23	32	5	10	0	32	18
1	10	1	-35	42	2	10	1	54	52
-2	10	1	38	38	3	10	1	42	44
4	10	1	-33	33	5	10	1	-31	44
-5	10	1	-33	19	2	10	2	-45	51
-2	10	2	-55	68	3	10	2	-21	38
5	10	2	35	51	0	10	3	30	0
1	10	0	13	0	3	10	0	-33	0
6	10	0	5	0	7	10	0	-23	0
-1	10	1	11	0	1	10	2	14	0
4	10	2	10	0	-1	10	2	7	0
-4	10	2	30	0	0	11	3	67	62
1	11	0	78	88	3	11	0	-49	47
4	11	0	-29	33	6	11	0	23	25
0	11	1	29	35	1	11	1	52	40
-1	11	1	-38	37	-2	11	1	-51	44
3	11	1	-41	42	4	11	1	-26	27
-1	11	2	-38	36	0	11	0	0	0
2	11	0	16	0	5	11	0	7	0
7	11	0	16	0	0	11	2	10	0
1	11	2	30	0	2	11	2	-11	0
3	11	2	-12	0	4	11	2	5	0
-2	11	2	-7	0	-4	11	2	1	0
0	12	3	-48	55	0	12	0	30	38
0	12	2	-41	48	2	12	0	-17	27
3	12	0	-39	48	5	12	0	37	40
7	12	0	-31	33	-2	12	2	45	46
4	12	0	16	0	1	12	2	-12	0
2	12	2	17	0	3	12	2	11	0
4	12	2	0	0	-1	12	2	2	0
-4	12	2	-28	0	1	13	2	63	56
-1	13	2	-71	69	2	13	2	54	54
3	13	2	-25	44	4	13	2	-60	55
-4	13	2	45	50	0	13	0	0	0
2	13	0	1	0	3	13	0	5	0
4	13	0	2	0	5	13	0	-2	0
7	13	0	1	0	0	14	0	-86	85
2	14	0	66	69	3	14	0	41	36
4	14	0	-31	35	5	14	0	-46	32
7	14	0	34	22	3	16	0	10	16
5	16	0	-13	22	0	18	0	32	32
2	18	0	-20	29	0	2	1	50	60
0	2	2	51	44	0	3	1	24	18
0	4	1	-91	88	0	4	2	-108	130
0	5	1	-75	96	0	5	2	19	18
0	6	1	34	33	0	6	2	-151	181
0	8	1	52	65	0	8	2	106	93
0	10	1	-70	71	0	10	2	66	93
0	12	2	-50	44	0	12	0	36	20

0	11	1	36	30	0	10	0	81	82
0	9	1	52	39	0	8	0	6	23
0	7	1	-28	11	0	3	7	-71	42
0	3	5	57	38	0	3	3	-56	62
0	2	7	-64	59	0	2	5	-36	52
0	2	3	-101	139	0	1	7	57	35
0	1	6	-60	33	0	1	4	33	27
0	1	3	78	76	0	1	2	-27	24
0	0	8	18	76	0	0	6	54	39
0	0	4	165	163	0	0	2	29	52
0	1	2	-26	26	1	1	2	143	130
-1	1	2	-154	72	1	3	2	68	73
-1	3	2	-131	94	2	1	2	61	88
2	3	2	29	30	3	1	2	-48	56
-3	1	2	142	106	3	3	2	-33	41
-3	3	2	79	56	4	1	2	-82	94
-4	1	2	54	36	4	3	2	-14	24
-5	1	2	-63	47	6	1	2	50	48
-6	1	2	-60	41	7	1	2	44	51
7	3	2	25	40	1	0	0	27	35
1	3	0	143	127	2	1	0	-20	15
2	2	0	14	9	2	3	0	20	16
3	1	0	20	17	3	2	0	22	14
3	3	0	-84	76	4	1	0	35	49
4	2	0	-20	12	4	3	0	-53	45
5	2	0	-16	23	6	1	0	-33	42
6	3	0	39	28	10	3	0	9	27
10	0	0	48	35	9	0	0	33	16
8	0	0	-53	49	7	0	0	-67	55
5	0	0	87	80	4	0	0	76	85
3	0	0	-125	104	2	0	0	-167	119
0	1	1	17	26					

In der folgenden Tabelle 14 werden die Strukturfaktoren des CsZn(CN)_3 angegeben.

Tabelle 14:

H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO
8	0	0	159	105	6	6	0	57	74
6	8	0	131	89	5	3	0	113	119
5	5	0	118	109	5	7	0	137	112
2	2	0	241	339	1	3	0	148	214
4	0	0	305	396	4	2	0	57	73
4	4	0	105	168	4	6	0	65	111
4	10	0	175	134	4	14	0	154	92
3	1	0	59	112	3	3	0	110	159
3	5	0	172	176	3	7	0	138	148
3	9	0	110	102	2	0	0	41	152
2	4	0	96	124	2	6	0	46	75
2	8	0	160	159	2	10	0	73	78
2	12	0	185	161	1	5	0	179	159
1	7	0	171	168	1	9	0	107	120
0	4	0	172	164	10	2	0	105	27
0	6	0	124	201	0	8	0	61	66
0	10	0	242	242	0	14	0	200	166
7	1	0	47	48	7	5	0	122	74
6	12	0	156	79	5	9	0	74	39
3	15	0	87	48	3	17	0	90	56
2	16	0	70	48	1	11	0	38	56
1	13	0	39	43	1	15	0	82	59
1	20	0	0	41	8	2	0	60	19
8	4	0	48	30	7	3	0	63	54
6	0	0	52	57	4	8	0	27	26
5	15	0	61	30	5	17	0	94	38
3	11	0	23	27	2	14	0	51	59
1	17	0	105	76	7	0	1	65	79
6	1	1	50	72	5	2	1	127	165
5	8	1	62	72	4	3	1	99	122
4	5	1	106	112	4	7	1	118	113
3	0	1	158	186	3	2	1	84	68
3	4	1	146	159	3	6	1	43	59
3	10	1	119	99	3	14	1	67	74
2	1	1	152	159	2	3	1	80	140
2	5	1	167	174	2	7	1	86	82
2	15	1	62	57	1	2	1	253	180
1	4	1	51	41	1	6	1	71	75
1	8	1	114	99	1	12	1	137	128
1	16	1	59	66	0	3	1	104	82
0	5	1	206	167	0	7	1	141	163
0	9	1	75	87	0	13	1	32	46
0	15	1	54	57	2	9	1	130	94
7	4	1	56	58	6	5	1	71	75
6	9	1	57	48	5	0	1	90	49
5	4	1	33	52	5	6	1	37	64
5	12	1	80	63	4	1	1	30	48
2	17	1	43	44	1	14	1	44	40
0	17	1	44	44	2	19	1	50	43
9	2	1	36	30	9	6	1	8	18
8	1	1	22	30	8	3	1	45	45
8	7	1	52	35	7	6	1	16	22
7	10	1	52	42	6	3	1	49	46
6	7	1	55	42	5	16	1	36	38
4	9	1	38	37	4	11	1	42	42
4	13	1	35	46	4	17	1	40	32
3	12	1	57	37	2	17	1	43	46
1	10	1	44	27	0	11	1	38	32

0 21 1	30	27	1 18 1	30	24
-1 2 1	68	55	-1 4 1	219	160
-1 6 1	76	56	-1 10 1	163	151
-1 14 1	91	98	2 1 1	152	179
-2 3 1	88	132	-2 5 1	159	189
-2 7 1	93	90	-2 9 1	124	90
-2 15 1	59	57	-3 0 1	133	104
-3 2 1	190	202	-3 6 1	47	71
-3 8 1	88	92	-3 12 1	113	96
-4 3 1	85	99	-4 5 1	122	131
-4 7 1	107	113	-4 9 1	48	51
-5 0 1	140	189	-5 4 1	121	127
-5 6 1	47	58	-5 10 1	103	80
-6 3 1	65	78	-6 5 1	60	64
-1 12 1	50	51	-3 16 1	48	59
-5 14 1	61	60	-6 1 1	35	48
-6 7 1	68	60	-7 2 1	81	87
-7 8 1	41	42	-7 12 1	54	40
-1 8 1	26	12	-2 17 1	46	49
-3 4 1	19	24	-3 10 1	40	21
-3 14 1	41	34	-4 11 1	32	23
-4 13 1	27	31	-4 15 1	37	42
-4 17 1	36	32	-5 2 1	31	29
-6 9 1	46	38	-6 17 1	35	25
-7 6 1	21	31	2 0 2	187	166
6 0 2	75	79	4 0 2	94	88
4 2 2	100	135	4 8 2	62	71
3 1 2	38	52	3 3 2	157	140
3 7 2	133	99	2 2 2	91	82
2 4 2	109	151	2 6 2	69	79
2 10 2	89	93	2 14 2	83	74
1 1 2	52	81	1 3 2	55	37
1 5 2	190	114	1 7 2	100	71
1 9 2	95	96	0 2 2	149	73
0 6 2	53	47	0 8 2	91	96
0 10 2	94	69	0 12 2	87	104
7 3 2	62	55	6 4 2	38	56
5 1 2	26	54	5 5 2	104	78
5 9 2	54	46	4 6 2	37	49
4 12 2	62	52	3 5 2	60	42
3 11 2	53	54	3 17 2	65	50
2 12 2	66	40	1 15 2	58	57
0 14 2	39	37	0 16 2	43	57
1 19 2	46	46	7 1 2	21	28
8 2 2	38	37	7 7 2	55	39
7 11 2	23	20	6 2 2	60	23
6 6 2	19	33	6 10 2	36	38
6 14 2	38	27	5 7 2	64	32
5 15 2	34	25	4 4 2	42	27
4 10 2	68	28	4 16 2	31	37
3 13 2	40	40	1 17 2	28	29
2 20 2	24	30	3 21 2	20	23
-1 3 2	169	144	-1 5 2	75	73
-1 7 2	140	104	-1 11 2	47	73
-1 17 2	68	65	-2 2 2	77	84
-2 4 2	123	197	-2 6 2	78	83
-2 10 2	100	124	-2 14 2	90	85
-3 1 2	64	100	-3 5 2	177	205
-3 7 2	65	78	-3 9 2	95	95
-4 0 2	74	131	-4 2 2	125	156

-4	6	2	49	62	-4	8	2	79	88
-4	12	2	76	74	-5	3	2	85	103
-5	5	2	58	76	-5	7	2	77	86
-6	4	2	58	97	-6	0	2	98	115
-1	9	2	56	56	-2	6	2	78	44
-2	12	2	59	56	-3	3	2	18	37
-3	15	2	59	57	-3	19	2	46	41
-4	16	2	39	43	-5	17	2	41	31
-2	0	2	206	198	-6	6	2	33	45
-6	10	2	52	52	-6	14	2	49	42
-7	5	2	74	60	-1	13	2	34	42
-1	15	2	31	33	-4	4	2	21	29
-4	10	2	56	42	-5	1	2	32	22
-5	9	2	43	32	-5	11	2	22	29
-5	15	2	25	27	-6	2	2	44	40
-7	1	2	22	38	-7	3	2	17	21
-7	7	2	36	29	-7	9	2	41	38
-1	19	2	26	26	-1	21	2	18	28
-2	18	2	14	14	-2	20	2	27	29
-4	18	2	10	14					

8. Zusammenstellung der verwendeten Rechenprogramme.

- 1) Umrechnung der beobachteten Intensitäten in R^2 aus Weissenberg-Aufnahmen.
- 2) Strukturfaktorrechnung und Differentialsynthese für zentrosymmetrische Strukturen.
- 3) Strukturfaktorrechnung und Differentialsynthese für azentrische Strukturen.
- 4) Ausgleichsrechnung für das monokline System mit $\sin^2\theta$ Berechnung.
- 5) Allgemeines Strukturfaktor- und Fourier-Programm.
- 6) Full Matrix Least-squares-Programm.
- 7) Abstände und Winkel-Programm.
- 8) K-Kurvenberechnung.
- 9) E-Normierung.

Die Programme 1 - 4 wurden ursprünglich von Priv. Doz. Dr. H. G. von SCHNERING für die Rechenanlage "Zuse Z23" geschrieben. Sie wurden von dem Verfasser dieser Arbeit sowie Herrn Dipl. Chem. P. WODITSCH und Herrn Dipl. Chem. J. RATH für die Rechenanlage CDC 3300 der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg umgeschrieben und den größeren Möglichkeiten dieser Rechenanlage angepaßt. Für die Überlassung der Programme 5 - 9 bedanken wir uns sehr herzlich bei Herrn Priv. Doz. Dr. H. BURZLAFF und Fräulein Dipl. Math. R. SALAMON.

9. Literaturverzeichnis.

- 1) L. H. AHRENS
Geochim. Cosmochim. Acta 2, 155 (1952).
- 2) G. E. BACON
Neutron Diffraction, Oxford, At the Clarendon Press,
(1962).
- 3) W. BILTZ
Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig, (1934).
- 4) W. BILTZ
Z. anorg. allg. Chem. 170, 161 (1928).
- 5) J. M. BIJVOET u. J. A. LELY
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59, 908 (1940).
- 6) L. D. C. BOK u. J. G. LEIPOLDT
Z. anorg. allg. Chem. 344, 86 (1966).
- 7) A. D. BOOTH
Trans. Farad. Soc. 42, 444 (1946).
- 8) R. M. BOZORTH
J. Amer. Chem. Soc. 44, 317 (1922).
- 9) B. BREHLER u. R. HOLINSKI
Naturwissenschaften 54, 441 (1967).
- 10) B. BREHLER u. P. SÜSSE
Naturwissenschaften 55, 517 (1963).
- 11) M. J. BUERGER
Crystal Structure Analysis, John Wiley, New York,
London (1960).
- 12) M. J. BUERGER
X-Ray Crystallography, John Wiley, New York (1958).
- 13) M. J. BUERGER
Vector Space, John Wiley, New York (1959).
- 14) M. J. BUERGER
The Precession Method, John Wiley, New York (1964).

- 15) P. A. COOPER
Nature Lond. 110, 544 (1922).
- 16) F. R. CRUICKSHANK, D. MCK. TAYLOR, F. P. GLASSER
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 937 (1964).
- 17) N. A. CURRY u. W. A. RUNCIMAN
Acta Cryst. 12, 674 (1950).
- 18) R. G. DICKINSON
J. Amer. Chem. Soc. 44, 774 (1922).
- 19) N. ELLIOT u. J. HASTINGS
Acta Cryst. 14, 1018 (1962).
- 20) P. FISCHER
Z. Kristallogr. 124, 275 (1967).
- 21) R. C. EVANS
An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge University Press London (1939).
- 22) H. FOLLNER u. B. BREHLER
Acta Cryst. 24, 1339 (1968).
- 23) J. FRENKEL
Acta phys.-chem. URSS 3, 23 (1935).
- 24) G. GATTOW
Angew. Chem. 72, 583 (1960).
- 25) G. GATTOW
Naturwissenschaften 50, 152 (1963).
- 26) G. GATTOW
Z. anorg. allg. Chem. 333, 134 (1964).
- 27) V. M. GOLDSCHMIDT
Fortschr. Min. 15, 73 (1931).
- 28) V. M. GOLDSCHMIDT
Skr. norske Vidensk. Akad. Oslo Kl. 2 (1926).
- 29) W. GORDY
J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).

- 30) W. GORDY
J. Chem. Phys. 24, 439 (1956).
- 31) P. GROTH
Chemische Krystallographie, Engelmann Leipzig 1906
Band 1.
- 32) T. HAHN
Silikattechnik 12, 331 (1961).
- 33) International Tables for X-Ray Crystallography
Kynoch Press, Birmingham 1952 Bd. 1.
- 34) H. JACOBI u. B. BREHLER
Z. Kristallogr.
- 35) J. JAGODZINSKI u. H. SAALFELD
Z. Kristallogr. 110, 197 (1958).
- 36) L. JONES
J. Chem. Phys. 26, 1578 (1957).
- 37) L. JONES
J. Chem. Phys. 27, 468 (1957).
- 38) J. W. JEFFERY
J. Sci. Instrum. 40, 494 (1963).
- 39) J. W. JEFFERY u. K. M. ROSE
Acta Cryst. 17, 343 (1964).
- 40) J. W. JEFFERY u. A. WITHALM
Acta Cryst. 19, 963 (1965).
- 41) J. W. JEFFERY u. K. M. ROSE
Acta Cryst. 24, 653 (1968).
- 42) K. KUGIMIYA u. H. STEINFINK
Inorg. Chem. 7, 1762 (1968).
- 43) J. A. LELY
Dissertation, Utrecht S. 84 (1942).
- 44) H. LIPSON, W. COCHRAN
The Determination of Crystal Structures London
G. Bell S. 207 (1957).

- 45) V. LUZZATI
Acta Cryst. 6, 142 (1953).
- 46) F. MACHATSCHKI
Z. Kristallogr. 80, 416 (1931).
- 47) L. PAULING
Phys. Rev. 36, 430 (1930).
- 48) S. PARTHASARATHY
Acta Cryst. 18, 1022, 1028 (1965).
- 49) K. SAGEL
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Verlag Chemie
Weinheim.
- 50) A. SEQUEIRY
Acta Cryst. 18, 291 (1965).
- 51) A. SEQUEIRA u. R. CHIDAMBARAM
Acta Cryst. 20, 910 (1966).
- 52) L. A. SIEGEL
J. Chem. Phys. 17, 1146 (1949).
- 53) G. A. SIM
Acta Cryst. 10, 177 (1957).
- 54) A. SMAKULA
Einkristalle, Wachstum, Herstellung und Anwendung.
- 55) G. H. STOUT, H. JENSEN
X-Ray Structure Determination, The Macmillan Company
New York (1968).
- 56) H. J. VERWEEL u. J. M. BIJVOET
Z. Kristallogr. 100, 210 (1938).
- 57) A. F. WELLS
Structural Inorganic Chemistry, 3 nd ed. Oxford Uni-
versity Press London (1962).
- 58) K. TH. WILKE
Methoden der Kristallzüchtung, Berlin (1963).

- 59) M. M. WOOLFSON
Acta Cryst. 2, 804 (1956).
- 60) W. G. WYKOFF
Crystal Structures Vol. 3, 2nd ed. Interscience Publishers Inc. New York (1965).
- 61) Diplomarbeit P. FUNKE, Erlangen (1967).
- 62) Private Mitteilung Dr. R. SCHWAB.

Lebenslauf

Am 17. 6. 1939 kam ich in Burladingen (Hohenzollern) als fünftes Kind des prakt. Arztes Dr. Heinrich Funke und seiner Frau Susanne geb. Issenmann zur Welt. Bis 1950 besuchte ich die Volksschule in Burladingen, anschließend die Oberschule in Hechingen. Von 1953 bis 1959 war ich Schüler des staatlichen Gymnasiums in Sigmaringen, das ich 1959 mit dem Reifezeugnis verließ.

Nach einem Jahr Dienst bei der Bundeswehr als Wehrpflichtiger begann ich 1960 in Bamberg mit dem Studium der Chemie. Bamberg war unser neuer Wohnsitz nach dem Tode meines Vaters.

1961 setzte ich das Studium in Würzburg fort, nach dem Vordiplom 1963 in Erlangen. Das Hauptexamen legte ich im Jahr 1966 ab.

Vorliegende Doktorarbeit führte ich am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit vom Juni 1967 bis September 1969 unter Anleitung von Professor Dr. K. Brodersen aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
